Aus dem Institut für Veterinär-Chemie der Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

Untersuchungen über Pentalan,

einen neuen bicyclischen Kohlenwasserstoff, und seine Abkömmlinge

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Dozent Dr. med. vet. habil. JOHANNES BRÜGGEMANN

aus Leipzig

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Januar 1940

Tag der Promotion: 22. Mai 1940

Buchdruckerei Franz Linke, Berlin NW 7, Marienstr. 13

N 6

Referenten: Prof. Dr. G. Schroeter
Prof. Dr. P. A. Thiessen

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Frau

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548011_0238

A. Theoretischer Teil.

Gelegentlich einer schon vor langer Zeit begonnenen Versuchsreihe, die zum Ziel hatte, einen Kohlenwasserstoff C_6H_6 von der sog. Ladenburg'schen Prismenformel synthetisch herzustellen und diesen mit dem Benzol zu vergleichen, hatten G. Schroeter und G. Vossen[1]) Veranlassung, die Kondensation von Chloral mit Malonsäuremethylester zu untersuchen. Der Methylester der Malonsäure wurde statt des gewöhnlich für solche Zwecke verwendeten Aethylesters gewählt, weil mit jenem voraussichtlich besser kristallisierende Umsetzungsprodukte erzielbar waren, was sich in diesem Fall als besonders vorteilhaft erwies. Aus den genannten Komponenten erwartete man zu einem sym. Aethylen- oder Aethantetramalonsäureester zu gelangen, der dann weiter zu Biscyclo-Propanoctokarbonsäureester usw. umgeformt werden sollte.

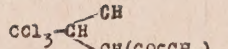
Dieser Plan scheiterte daran, daß jener Aethylentetramalonsäureester unter den herrschenden Reaktionsbedingungen unstabil war, indem er eine weitere Kondensation erfuhr, die im folgenden näher erörtert werden soll, denn die entstehenden Produkte bilden die Grundlage der folgenden, auf Veranlassung von G. Schroeter von mir durchgeführten Arbeit.

Durch Kondensation von frischem Chloral mit Malonsäuremethylester bei Gegenwart von etwas Diäthylamin entsteht alsbald quantitativ Chloralmalonsäuremethylester (I). Durch Auflösen dieses Esters in Schwefelsäure und Ausfällen mit Eis verliert er ein Mol Wasser, und es bildet sich glatt der ebenfalls schön kristalllisierte und i. V. destillierbare Chloralidenmalonsäuremethylester (II). Letzterer verbindet sich bei vorsichtiger Behandlung mit einem Mol Natrium-Malonsäuremethylester zu Chloralidenbis-malonsäuremethylester (III):

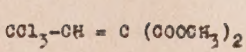
---

1) Vgl. G. Vossen, Inauguraldissertation, Bonn 1910; G. Schroeter, Ann. **426**, 1—3 (1921).

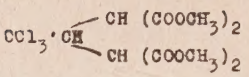
I



II



III



Wird aber gepulverter Chloralidenmalonsäuremethylester (II) in stark gekühlte Methanollösung von überschüssigem Na-Malonsäuremethylester eingetragen, so tritt unter Exothermie eine mehrphasige, verwickelte Reaktion ein, und es fällt neben NaCl ein gelbes Dinatriumsalz aus, welches sich beim Ansäuern mit HCl-Gas in ein schön kristallisierendes, granatrotes Mono-natriumsalz verwandelt. Dieses Salz ist nach Abtrennung des Kochsalzes chlorfrei. — Man kann das „rote Salz" auch in ähnlicher Weise aus Chloralidenbismalonsäuremethylester (III) mit überschüssigem Na-Malonsäuremethylester gewinnen, was zwar praktisch, betreffs Ausbeute, keine Vorteile bietet, aber wichtig für die Erklärung der sich abspielenden Vorgänge ist. Ebenso wichtig hierfür ist die Beobachtung, daß die methanolische Mutterlauge, welche nach dem Absaugen des auskristallisierten „roten Salzes" entfällt, neben kleinen Mengen anderer Produkte und überschüssigem Malonsäuremethylester Kohlensäuremethylester enthält. Das Auftreten dieses Kohlensäureesters legt folgende Erklärung der gesamten Vorgänge und folgende Strukturformel (V) für die dem „roten Salz" zugrunde liegende Säure nahe:

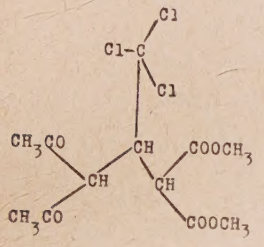
1. Bei Eintragen des Chloralidenmalonsäuremethylesters bildet sich in erster Phase Chloralidenbismalonsäuremethylester (III).

2. Aus Chloralidenbismalonester und 2 Mol Na-Malonester bildet sich durch doppelte Umsetzung unter NaCl-Abspaltung Chloräthantetramalonsäureester; dieser aber verliert alsbald unter dem Einfluß weiteren Na-Malonesters sein letztes Chlor als HCl und es entsteht der ungesättigte Aethylidentetramalonsäuremethylester (IV).

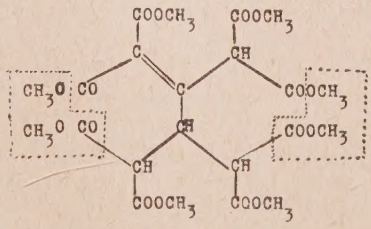
3. In diesem Aethylidentetramalonester (IV) befindet sich nun je ein Paar Carbmethoxyl-Gruppen in für die Bildung je eines Cyclopentanringes in so günstiger Stellung, daß

sich unter Abspaltung je eines Mol Kohlensäuremethylesters (durch die gestrichelten Linien in Formel IV angedeutet) solche Ringbildungen vollziehen, wobei im vorliegenden Falle ein Cyclopentan-Zwillingsring (V) entsteht:

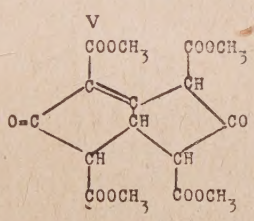
III



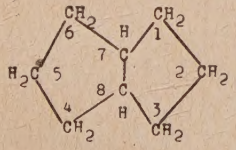
IV



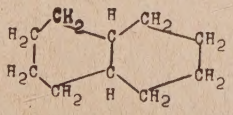
V



G. Schroeter[1]) hat vorgeschlagen, den Cyclopentan-Zwillingsring C_8H_{14}, von dem sich das rote Salz, die ihm entsprechende Säure (V) und zahlreiche andere, im weiteren zu beschreibende Derivate ableiten, und der auch aus dem „roten Salz" in drei Umwandlungsphasen hergestellt werden kann, Pentalan zu nennen. Dieser Name Pentalan ist gewählt worden, weil der Kohlenwasserstoff ein niedrigeres Ringhomologes des Dekahydronaftalins (Dekalins) ist, das auch Naftalan genannt wird.



Pentalan

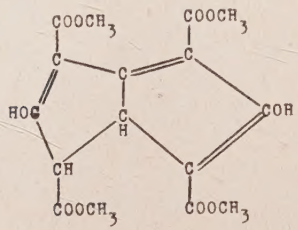


Naftalan

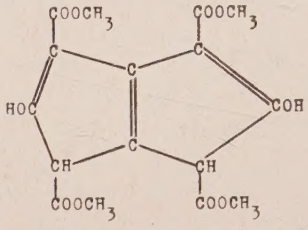
Das rote Salz ist danach als Na-Salz des Pentalen-$\triangle^6$-dion-2,5-tetrakarbonsäure-methylesters-1, 3, 4, 6 (V) zu bezeichnen. Seine starke Acidität verdankt dieser Ester der dreimal in den Ringen vorhandenen Gruppierung CO-CH-$COOCH_3$, die in Ringen vorhanden, bekanntlich stärker saure Eigenschaften hervorruft, als in offenen Ketten.

Das weiter oben erwähnte gelbe Salz, das zunächst ausfällt, ist daher ein Dinatriumsalz, das rote ein Mononatriumsalz. Die Acidität und die Farbe der Salze ist wohl mit „Enolisierungen" verknüpft, bei deren Auftreten sich konjugierte Doppelbindungen ausbilden, folgenden Formulierungen (Va und Vb) entsprechend.

V a



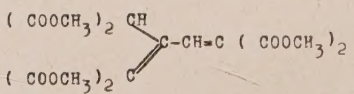
V b



Die Salze können diesen desmotropen Formen entsprechend auch andere Farben annehmen, z. B. können sie farblos und auch blaufarbig auftreten; auch die Säure wurde in einer roten und in einer farblosen Form erhalten.

Die Ausbeuten an „rotem Salz" schwanken zwischen 60 bis 70 % der Theorie. Aus den Nebenprodukten ist u. a. ein Acetyliden-trimalonsäuremethylester (VI) isoliert worden, vermutlich ein Zwischenprodukt der Kondensation von Chloralidenmalonsäuremethylester mit Na-Malonsäuremethylester:

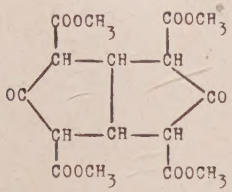
VI



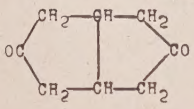
Wird das „rote Salz" in kalter wäßriger Lösung mit Natrium amalgan behandelt, so nimmt es schnell und quantitativ zwei Atome Wasserstoff auf und es fallen beim Ansäuern Pentala-dion-2,5-tetrakarbonsäuremethylester-1, 3, 4, 6 (VII), bzw. dessen desmotrope oder stereoisomere Formen aus, von denen eine Hauptform kristallisiert und scharf schmelzend abtrennbar ist. Dieser Ester gibt typische Keton- bzw. β-Ketonkarbonsäureester-Reaktionen. Durch Kochen mit Salzsäure wird dieser Rohester oder seine reine Form verseift, spaltet dann 4 Mol CO_2 ab und liefert glatt ein gleichfalls schön kristallisiertes, unzersetzt destillierendes, in Wasser ziemlich leicht lösliches Diketon, das Pentala-

dion-2,5 (VIII), von dem nur eine Form besteht und auch theoretisch nur bestehen kann.

VII



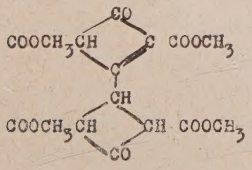
VIII



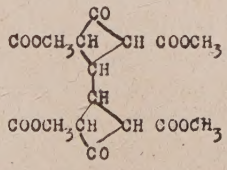
Bis hierher sind die Umwandlungen des roten Salzes, sowie dessen Bildungen größtenteils schon in der Dissertation von G. Vossen (l. c.) und von G. Schroeter (1) beschrieben, wenngleich l. c. die Phasen nicht ganz so, wie hier, interpretiert und durchgeführt worden sind.

Ich habe nun dieses Diketon (VIII) einer Reihe von Umwandlungen unterworfen, von denen die oxydativen Abbau- bzw. Spaltungsreaktionen vorangestellt werden, weil sie für die angenommenen Strukturformeln, die zwar schon an und für sich sehr wahrscheinlich sind, Beweise erbringen. Es könnte nämlich, freilich mit einem sehr viel geringeren Grad von Wahrscheinlichkeit, aus dem Aethylidentetramalonester (IV) die nachgewiesene Kohlensäureesterabspaltung auch in dem Sinn verlaufen, daß sich zwei einfach verbundene Cyclobutanringe (IX) bilden, und auch das Reduktionsprodukt und das Diketon sich von einem Bis-Cyclobutyl ableiten (X und XI).

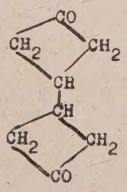
IX



X



XI

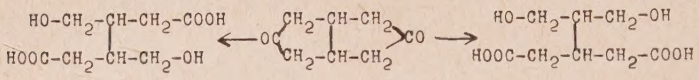


Sehr unwahrscheinlich ist dies schon deshalb, weil bekanntlich zur Bildung 5-gliedriger Ringsysteme weit größere Neigung besteht, als zur Bildung 4-gliedriger Ringe.

Wird Pentaladion-2,5 (VIII) in stark gekühltem Methanol gelöst und mit Mischungen von Kaliumpersulfat und Schwefelsäure behandelt, so wird es beiderseitig zwischen den CO-

Gruppen und je einer benachbarten CH_2-Gruppe durch Aufnahme von 2 Mol H_2O_2 aufgespalten. Diese Spaltungen können in zwei Richtungen verlaufen, und es entstehen theoretisch zunächst die Säuren (XII und XIII):

XII VIII XIII

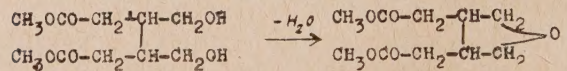


Diese Dioxydikarbonsäuren sind der Laktonbildung fähig und können Dilaktone bilden.

Ich habe solche Dilaktone $C_8H_{10}O_4$ aus dem Rohprodukt der Oxydation auch isolieren können. Da aber, wie oben gesagt, in methanolischer Schwefelsäure gearbeitet wurde, so war anzunehmen, daß zum mindesten ein Teil der Dioxydikarbonsäuren in ihre Methylester verwandelt werden. Dementsprechend war das Rohprodukt der Oxydation im Vakuum zum Teil destillierbar, aber es vollzog sich auch hierbei Wasserabspaltung unter Bildung von Tetrahydrofurfurandiessigsäuremethylester (XV), aus dem Ester der $\beta_1\beta_2$-Di-oxymethyladipinsäure (XIV) gebildet, der ein 1,4-Glykol ist:

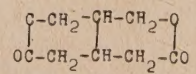
XII = XIV (verestert und obere Hälfte um 180° gedreht)
(XVa : CH_3 = HO).

XIV XV



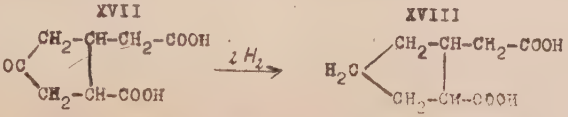
Dieser Ester ist leicht zur Tetrahydrofurfurandiessigsäure (XVa) verseifbar, deren Titration, Analyse und sonstiges Verhalten diese Formel beweist. Damit ist die primäre Bildung von XII bei der Wasserstoffsuperoxyd-Spaltung des Pentaladions-2,5 erwiesen. Ob das Dilakton $C_8H_{10}O_4$, welches aus dem Rohprodukt rein isoliert wurde, der Formel XVI entspricht, also das

XVI



Dilakton der $\beta\omega\omega'$ -Dioxyisopropylglutarsäure (XIII) ist, wurde dagegen bisher noch nicht streng bewiesen, ist aber wahrscheinlich, wie denn auch diese Ringspaltungen mit der Pentalanformel in guter Uebereinstimmung stehen, nicht aber mit der Bis-cyclobutan-Formel (XI).

Es gelingt aber auch die Oeffnung nur der einen Ringhälfte des Pentala-dions-2,5 (VIII) durch Oxydation mit 3 Atomen Sauerstoff, die durch Einwirkung von Permanganat in wäßriger Lösung ausgeführt wurde. Es bleibt dabei ein Cyclopentanring erhalten und es entsteht in einer Ausbeute von rd. 70 % eine Cyclopentanon-1-essigkarbonsäure-3,4 (XVII).



In der Literatur ist m. W. bisher eine solche Säure (XVII) noch nicht beschrieben worden. Durch katalytische Reduktion wird die Cyclopentanonessigkarbonsäure (XVII) zu Cyclopentanessigkarbonsäure-1,2 (XVIII) reduziert.

Letztere Säure ist identisch mit einer Säure, die aus dem Monoketon, nämlich Pentalanon-2 (XXVI), dessen Gewinnung ich weiter unten beschreibe, durch Oxydation mit 3 Atomen Sauerstoff erhalten wird.

Cyclopentan-essigkarbonsäuren-1,2 sind nun in der Literatur zweimal beschrieben worden. Sircar[2]) gibt an, durch Addition von Malonester an Cyclopenten-$\triangle^1$-karbonsäureester-2 einen Cyclopentanmalonkarbonsäureester-1,2 und durch dessen Verseifung und CO_2-Abspaltung eine Cyclopentanessigkarbonsäure-1,2, Schmelzpunkt 158°, erhalten zu haben, der er die cis-Form zuschreibt, weil er aus ihr ein cyclisches Imid gewonnen habe. Mannich und Budde[3]) berichten, auf einem verwickelten, und in seinen Einzelheiten z. T. nicht ganz durchsichtigen Wege (s. l. c.) gleichfalls eine Cyclopentanessigkarbonsäure, Schmelzpunkt 60—61°, erhalten zu haben, für die also dann nur noch die trans-Form übrigbleiben würde. Die große Schmelzpunktsdifferenz dieser beiden stereomeren Säuren würde dann aber auffallend sein. Jedenfalls stimmt in ihren Schmelzpunkten keine dieser beiden Säuren mit dem

---

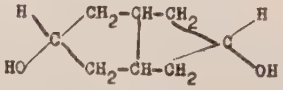
2) Sircar, Journ. chem. Soc. **129**, 1255 (1927).

3) Mannich u. Budde, Arch. Pharm. u. Ber. dtsch. pharmazeut. Ges. **270**, 283 (1932).

Schmelzpunkt der von mir erhaltenen Säure überein, der scharf bei 92—93° liegt. Hiernach ergibt sich also eine „überzählige" Isomerie! Ich glaube aber, daß an der Struktur der von mir auf den beiden angegebenen Wegen erhaltenen Säure ein Zweifel nicht bestehen kann (s. a. d. exper. Tl.), und daß die Bildung dieser Säure ein endgültiger Beweis für die hier verwendeten Pentalanformeln ist, die auch für Bildungsweisen und Verhalten aller hier beschriebenen Körper befriedigende Erklärungen geben.

Wird Pentala-dion-2,5 (VIII) mit Natriumamalgam oder mit Wasserstoff bei Gegenwart nickelhaltiger Katalysatoren reduziert, so entsteht Pentala-diol-2,5 (XIX), ein in Wasser noch leichter als das Pentaladion löslicher, im Vakuum gleichfalls unzersetzt destillierender zweiwertiger, disekundärer Alkohol.

XIX



Ich habe dieses Diol in zwei Formen F. 78° und F. 85° zerlegen können. Theoretisch sind aber wohl drei stereoisomere Formen möglich. — Wenn man das Raummodell des Pentalans aus tetraedrischen C-Atomen konstruiert, so ergibt sich ein Ringgebilde mit zwei von den Tetraederwinkeln wenig abweichenden Valenz-Ebenen nur im Falle der cis-Stellung der Meso-Wasserstoffatome, entsprechend der v. Baeyer'schen „Spannungstheorie".

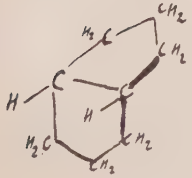
Ein Modell mit cis-trans-Stellung dieser Meso-H-Atome wird daher nicht existenzfähig sein — im Gegensatz zum Ringhomologen Naftalan (Dekalin), das in mehreren raumisomeren Formen auftreten kann und bei dem Stereoisomere auch gefunden worden sind (Hückel[4]), Schroeter[5]).) Die Ebenen der beiden Zwillingsringe in diesem Pentalan bilden miteinander einen Winkel von 120°, wie die Raummodellbilder (XXI und XXII) erkennen lassen.

---

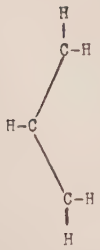
4) Hückel: Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen, **1923,** 43 und B. **58,** 1449 (1925).

5) Schroeter: B. **57,** 1994 (1924) Anmerkung.

XXI

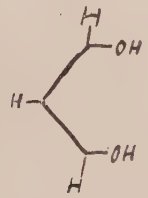


XXII

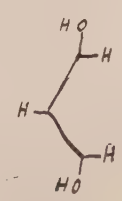


Dabei sind in XXII die Ringebenen senkrecht auf das Papier projiziert, die vier mittleren, sich überdeckenden CH_2-Gruppen sind der Uebersichtlichkeit wegen fortgelassen, die beiden Meso-H-Atome bzw. C-H-Gruppen überdecken sich gleichfalls, die H-Atome in 2- und 5-Stellung liegen in der Ebene des Papiers. — Ersetzt man nun die H-Atome in diesen 2- und 5-Stellungen durch je eine OH-Gruppe, so erscheinen 3 raumisomere Formen möglich (XXIII a, b und c).

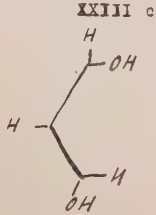
XXIII a



XXIII b



XXIII c



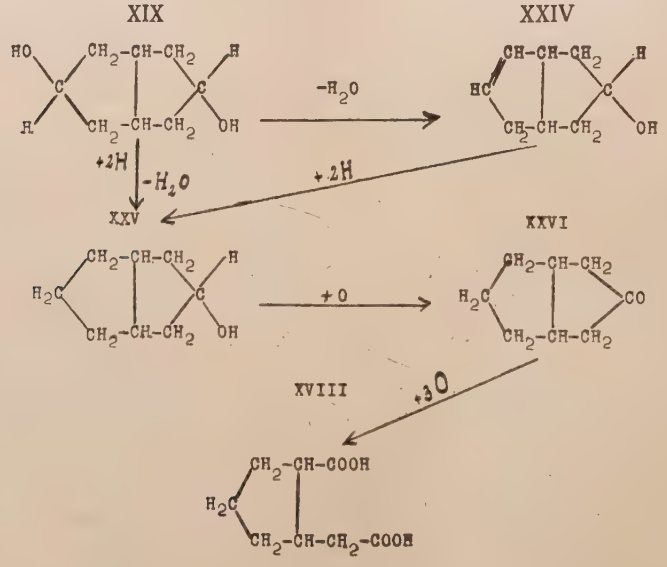
In der Tat sind durch Fraktionieren der aus dem Pentala-diol-2,5 mit Phenylcyanat erhaltenen Urethane $C_8H_{12}(OCONHC_6H_5)_2$ drei verschieden schmelzende Formen erhalten worden, von denen aber die eine sich leicht in eine der beiden anderen Formen umwandelt, daher labil zu sein scheint. Auch diese Erscheinung steht mit den angenommenen Pentalan-Formeln in Uebereinstimmung, nicht aber mit den Cyclobutan-Formeln (IX, X, XI).

Durch katalytische Reduktion des Pentala-dions-2,5 mit Platin wurde neben Pentala-diol-2,5 (XIX) Pentalanol-2 (XXV) erhalten; auch dieser einwertige sekundäre Alkohol, der in Wasser sehr schwer löslich war, wurde durch sein Phenylurethan $C_8H_{13}(OCONHC_6H_5)$ charakterisiert.

Das gleiche Pentalan-ol (XXV) entsteht durch katalytische Reduktion aus Pentalen-$\triangle^5$-ol-2 (XXIV). Letzteres bildet sich aus Pentala-diol-2,5 (XIX) durch Wasserabspaltung. Es ist auffällig, daß hierbei nur ein Mol Wasser aus dem 2-wertigen

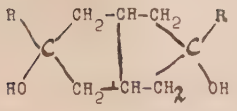
Alkohol abgespalten wird im Gegensatz zu den w. u. beschriebenen ditertiären Pentaladiolen, welche sehr leicht zwei Moleküle Wasser abspalten. — Die Identität der auf beiden Wegen gewonnenen Präparate von Pentalan-ol-2 geht aus den gleichen physikalischen Konstanten und den gleichen Schmelz- und Mischschmelzpunkten ihrer Phenylurethane hervor.

Durch Oxydation mit Chromtrioxyd wird aus dem Pentalan-ol-2 glatt Pentalan-on-2 (XXVI) erhalten, welches zum Unterschied vom Pentala-dion-2,5 eine in Wasser unlösliche, leicht bewegliche Flüssigkeit ist. Es ist schon weiter oben berichtet worden, daß dieses Pentalan-on-2 (XXVI) durch Uebermangansäure unter monocyclischer Ringspaltung zu Cyclopentan-essigkarbonsäure-1,2 (XVIII) abgebaut wird. Das folgende Formelschema gibt diese Beziehungen wieder:

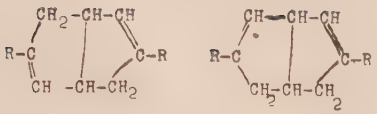


Mit Grignard-Lösungen (Magnesium-alkyl- und -arylhaloiden) gibt Pentala-dion-2,5 (VIII) 2,5-Dialkyl-und-Diarylpentala-diole-2,5 (XXVII), die unter Abspaltung von 2 Mol Wasser 2,5-Dialkyl-und Diarylpentaladiëne (XXVIII) entstehen lassen (R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5).

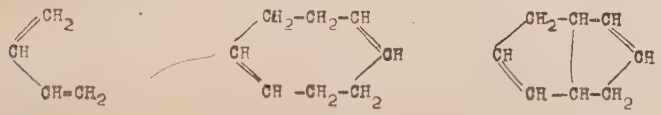
XXVII



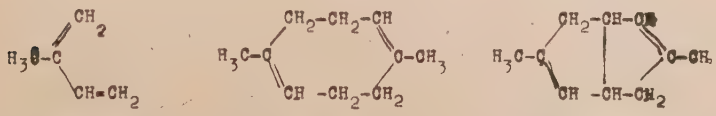
XXVIII



Die Diën-Kohlenwasserstoffe der Pentalan-Reihe haben mannigfache Bedeutung. Zum Beispiel stehen sie in gewissen Beziehungen zu den kautschukbildenden Kohlenwasserstoffen, wie Buta-dien, Methylbuta-dien (Isopren) usw., bzw. deren Polymeren. Man vgl. etwa folgende Formelbilder hierzu miteinander:



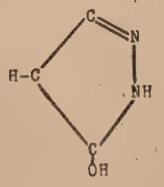
Butadien — dimeres Butadien — Pentala-dien



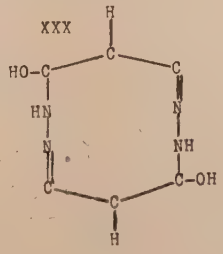
Methylbutadien (Isopren) — dimeres Methylbutadien (Harries'sche Kautschukformel) — 2,5-Dimethyl-pentala-dien

Pentala-dion-2,5 gibt alle Reaktionen eines normalen Diketons: ein Disemikarbazon, ein Diphenylhydrazon und besonders leicht ein Dioxim. Mit Hydrazinhydrat bildet das Pentala-dion-2,5 ein schwerlösliches Monohydrazon. Ich vermute aber, daß die NH_2-Gruppe dieses Monohydrazons additiv entweder monomolekular oder dimolekular noch mit der zweiten Ketongruppe reagiert, den Formeln XXIX oder XXX entsprechend, bei denen ich mich der Projektionsformel für das Pentalan (XXII) bediene:

XXIX



XXX

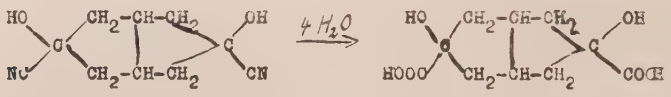


Diese Ringformeln müssen freilich leicht an den Additionsstellen aufgespalten werden können, denn das Monohydrazon bildet z. B. mit Piperonal eine Mono-Piperonalidenverbindung $O = C_8H_{10} = N—N = CH \cdot C_6H_3O_2CH_2$. — Mit Hydrazinüberschuß gelang es auch, ein Pentaladiondihydrazon $H_2N—N=C_8H_{10}=N—NH_2$ und weiterhin die entsprechende Dipiperonalidenverbindung H_2CO_2-$H_3C_6HC=N—N=C_8H_{10}=N—N=CHC_6H_3O_2CH_2$ darzustellen.

Mit Natriumbisulfit verbindet sich Pentaladion sehr leicht zu einem kristallinischen Polymolekül $C_8H_{10}O_2 \cdot 2\ NaHSO_3$, also einer Bis-Bisulfitverbindung.

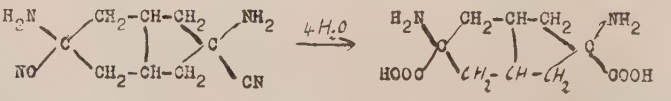
Durch Digerieren mit Cyankalium gibt diese Bisulfitverbindung des Pentaladions glatt das kristallisierende Cyanhydrin, also 2,5-Dioxypentalan-dikarbonsäurenitril-2,5 (XXXI) und dieses durch Verseifung mit Salzsäure die 2,5-Dioxypentalan-dikarbonsäure-2,5 (XXXII):

XXXI XXXII



In flüssigem Ammoniak löst sich das Dioxypentalandikarbonsäurenitril (XXXI) leicht auf und nach einigem Stehen scheidet sich das gleichfalls kristallisierende 2,5-Diaminopentalan-dikarbonsäurenitril-2,5 (XXXIII) aus, dessen Verseifung 2,5-Diaminopentalan-dikarbonsäure-2,5 (XXXIV) liefert.

XXXIII XXXIV

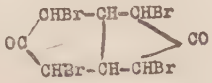


Von diesen Dioxy- und Diaminopentalandikarbonsäuren sind wieder raumisomere Formen möglich, die ich z. T. auch in Derivaten, deren ich mehrere dargestellt habe, isolieren konnte. (Vgl. Anm.)

Anm. Die Abkömmlinge der 2,5-Diamino-pentalan-2,5-dikarbonsäure wurden besonders deshalb eingehender untersucht, weil die aus diesen $\alpha\alpha'$-Diaminodikarbonsäuren zu erwartenden Anhydride von theoretischem und vielleicht auch praktischem Interesse zu sein scheinen, z. B. im Hinblick auf die Arbeiten von W. Carother über „Polymerisation und Ringbildung" (vgl. Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 2548—2559 (1929) u. a. O.). — Die weitere Ausarbeitung dieser Verhältnisse konnte ich, wie auch in einigen anderen Kapiteln dieser Arbeit infolge meiner Einberufung zur Wehrmacht am ersten Mobilmachungstage nicht mehr vornehmen.

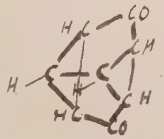
Mit Brom liefert Pentala-dion-2,5 leicht Tetrabrom-pentala-dion-2,5 von wahrscheinlich folgender Formel (XXXV).

XXXV



Von diesem Tetrabromderivat muß es, wie besonders aus der projizierten Winkelform des Pentalans (XXII) unschwer abzuleiten ist, eine Anzahl raumisomerer Formen geben, vielleicht sind aber auch Stellungsisomere im Rohprodukt vorhanden. Zwei dieser Formen konnte ich in wohlkristallisierter Form abtrennen; 1-, 3-, 4-, 6-Tetrabrompentala-dion-2,5 interessierte besonders deshalb, weil durch Herausnahme der Bromatome mittels Metallen prismatische Ringgebilde auftreten könnten (wie z. B. XXXVI).

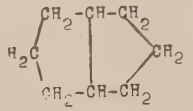
XXXVI



Meine Versuche sind aber in dieser Richtung zu keinem greifbaren Ergebnis gelangt.

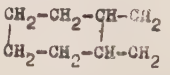
Durch Totalreduktion des Pentala-dions-2,5 mit amalgamiertem Zink und Salzsäure schließlich gelingt es wiederum leicht, zum Pentalan C_8H_{14} (XXXVII) zu gelangen:

XXXVII



Es ist ein leichtflüssiger, bei 138° siedender, gesättigter Kohlenwasserstoff, $d_4^{21} = 0{,}8817$, der von Schwefelsäure, Salzsäure, Permanganat, Brom usw. nicht oder nur sehr schwer angegriffen wird. Refraktions- und Dispersionsbestimmungen ergaben Zahlen, die von der Theorie nur wenig abweichen, also auch mit der auf S. 12 (XXI) erörterten, fast spannungslosen Raumformel dieses Körpers in Uebereinstimmung stehen und damit einen weiteren Beweis für deren Zutreffen ergeben.

Schon in den kurzen Notizen, die G. Schroeter seinen ersten Publikationen zum Dekalin und Tetralin über das Pentalan vorausgeschickt hat (l. c.), ist darauf hingewiesen worden, daß dieser Körper seinen physikalischen Konstanten zufolge nicht identisch sein könnte mit einem gesättigten Kohlenwasserstoff C_8H_{14}, den Willstätter[6]) aus Abbauprodukten von Alkaloiden der Granatwurzelrinde erhalten hat. Willstätter nahm an, daß der von ihm gewonnene Kohlenwasserstoff C_8H_{14} ein Cyclo-oktan mit einer Brückenbindung in 1,4-Stellung, also ein Zwillingsring aus dem Cyclohexan und dem Cyclobutan (XXXVIII), sei:

XXXVIII 

und damit dürfte wohl auch das richtige getroffen und die Isomerie mit Pentalan geklärt sein (s. Anmerkung).

Die mannigfachen Beziehungen des Pentalans und seiner Abkömmlinge zu Natur- und Kunstprodukten sind es gewesen, welche die eingehende Untersuchung des Pentalans und seiner Abkömmlinge in erster Linie veranlaßt haben. Aus dem Mitgeteilten wird erkennbar sein, daß der Kreis der Abkömmlinge nach Art und Zahl noch stark erweitert und damit die Verknüpfung mit Natur- und Kunststoffen eine noch engere werden kann.

Alder und Stein[7]) haben z. B. das dimere Polymerisationsprodukt des aus dem Benzol-Vorlauf des Steinkohlenteers gewonnenen Cyclopentadiëns untersucht und den Beweis dafür geliefert, daß in diesem Produkt der Pentalan-Ring eingebaut ist, indem dieses Bicyclopentadiën (XXXIX) in Pentalandikarbonsäure-1,3 (XL) umgewandelt werden konnte:

XXXIX XL

Es erscheint nicht unmöglich, über das „rote Salz" bzw. dessen Reduktionsprodukt, den Pentaladiontetrakarbonsäure-

---

6) Willstätter (Jude): B. **41**, 1485 (1908).

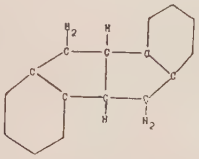
Anm. Vgl. die falsche Wiedergabe dieser Verhältnisse in Richter-Anschütz: Chemie der Kohlenstoffverbindungen, 12. Aufl. II. Bd. 1. Hälfte, S. 170. Akadem. Verl.Ges., Leipzig 1935.

7) Alder und Stein: Ann. **485**, 231, 232, 244 (1931).

methylester (V), die Pentalan-dikarbonsäure-1,3 synthetisch zu erhalten.

Ferner haben W i e l a n d und Mitarbeiter[8]) beim Abbau von Gallensäuren Derivate des Pentalans erhalten, die gleichfalls der Synthese auf Grund obiger Darlegungen zugänglich sein dürften.

Als ein D i b e n z o - derivat des Pentalans (XXXVII) kann das sog. „Succindan" (1,2, 4,5-Dibenzopentalan)



betrachtet werden, dessen Abkömmlinge bekanntlich durch Kondensation der sym. Diphenylbernsteinsäure erhalten worden sind.[9])

G S c h r o e t e r[10]) hat Versuche zur Ringverengerung des Dekalins (Naftalans), das auf Grund seiner Arbeiten heute in großem Maßstabe hergestellt wird und wohlfeil ist, in Aussicht gestellt. Solche Versuche sind z. B. durch katalytische Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Dekalin durchgeführt worden, mit der Feststellung, daß Isomerisierungen eintreten. Untersuchungen dieser Kohlenwasserstoffe von anderer Seite haben zu der Auffassung geführt, daß hier z. T. Methylperhydrindene vorliegen. Aber die Zahl der bei den Ringverengerungen des Naftalans (Dekalins) möglichen Isomeren ist so ungemein groß, daß die Trennung, Isolierung und Charakterisierung sehr schwierig erscheint. Selbst wenn es gelingt, ein bestimmtes Isomeres abzutrennen, so bietet doch der paraffinische Charakter dieser Kohlenwasserstoffe der Darstellung von Abkömmlingen Schwierigkeiten. Hat doch vom Dekalin (Naftalan) ausgehend, erst eine sehr bescheidene Zahl von Derivaten hergestellt werden können. Man muß schon von bestimmten Naftalinabkömmlingen ausgehen und diese katalytisch reduzieren, um eine reichlichere Zahl von Dekalinderivaten zu erhalten. —

---

8) W i e l a n d und D a m e, Ztschr. physiol. Chem. **216**, 96 (1933).

9) R e i m e r, B. **14**, 1802 (1881); s. a. B r a n d und S t e p h a n, Ann. **542**, 29 (1939) u. a. O.

10) G. S c h r o e t e r, Ann. **426**, 2—3 (1921).

Das in dieser Arbeit beschriebene Kondensationsprodukt von Chloral und Malonsäuremethylester bietet dagegen, wie sich gezeigt hat, der Umwandlung in Pentalanderivate unbegrenzte Möglichkeiten. Man kann auch heutzutage Chloral aus Acetaldehyd und damit aus Acetylen herstellen, und Malonsäuremethylester wird aus Cyanessigsäure und damit aus der wohlfeilen Chloressigsäure dargestellt. Diese Ausgangsprodukte sind allerdings, was die Methodik ihrer Herstellung anlangt, noch verbesserungsbedürftig.

Diese Betrachtungen weisen darauf hin, daß auch wirtschaftlich, falls Pentalanderivate sich als technisch wertvoll erweisen sollten, voraussichtlich keine unübersteiglichen Schwierigkeiten für deren Herstellung in größerem Maßstabe vorliegen werden.

B. Experimenteller Teil.

Inhaltsverzeichnis.

I. Darstellung von Ausgangsmaterial.

1. Chloralmalonsäure-dimethylester 23
2. Chloraliden-malonsäuredimethylester 23
3. Chloraliden-bismalonsäuretetramethylester 24
4. Pentalen-Δ^6-dion-2,5-tetrakarbonsäuremethylester 1, 3, 4, 6 24
5. Acetyliden-trimalonsäure-hexamethylester 26
6. Pentaladion-2,5-tetrakarbonsäuremethylester 26
7. Pentala-dion-2,5 27

II. Oxydative Spaltungs- und Abbaureaktionen des Pentala-dions-2,5

a) Oxydation des Pentala-dions-2,5 mit Persulfat-Schwefelsäure in Gegenwart von Methanol 28
1. $\beta\omega\omega'$-Dioxy-isopropyl-glutarsäure bezw. deren Dilakton 28
2. Tetrahydrofurfuran-diessigsäure und deren Dimethylester 30
b) Oxydation des Pentala-dions-2,5 mit Kaliumpermanganat 31
1. Cyclopentanon-1-essigkarbonsäure-3,4 und ihr Dimethylester 31
2. Katalytische Reduktion der Cyclopentanon-1-essigkarbonsäure zur Cyclopentan-essigkarbonsäure-1,2 35

III. Reduktion des Pentala-dions-2,5.

1. Reduktion mit Natriumamalgam: Pentala-diol-2,5 und seine raumisomeren Formen 36
2. Katalytische Reduktion mit a) Nickel: Pentala-diol-2,5 und mit b) Platin: Gemisch von Pentalanol-2 und Pentala-diol-2,5 37
3. Phenylurethane α) der Stereoisomeren Pentala-diole-2,5 und β) des Pentalanols-2 42
4. Pentalen-$\triangle^5$-ol-2 durch katalytische Wasserabspaltung aus Pentala-diol-2,5 44
5. Pentalan-ol-2 durch katalytische Reduktion des Pentalen-$\triangle^5$-ol-2 mit a) Nickel- und b) Platinkatalysatoren 45

IV. Oxydation des Pentalanols-2 mit Chromsäure zu Pentalanon-2

1. Pentalanon-2-semikarbazon 47
2. Oxydation des Pentalanons-2 mit Uebermangansäure zu Cyclopentan-essigkarbonsäure-1,2 47

V. Alkylierung und Arylierung des Pentala-dions-2,5.

1. 2,5-Dimethylpentala-diol-2,5 und 2,5-Dimethyl-pentala-diën$\triangle^{1,4}$ oder $\triangle^{1,5}$ 49
2. 2,5-Diäthyl-pentala-diol-2,5 und 2,5-Diäthyl-pentala-diën$\triangle^{1,4}$ oder $\triangle^{1,5}$ 50
3. 2,5-Diphenyl-pentaladiol-2,5 und 2,5-Diphenyl-pentala-diën$\triangle^{1,4}$ oder $\triangle^{1,5}$ 51

VI. Ketonreaktionen des Pentala-dions-2,5.

1. a) Pentala-dion-2,5-disemikarbazon; b) Pentala-dion-2,5-diphenyl-hydrazon; c) Pentala-dion-2,5-dioxim 53
2. Pentala-dion-monohydrazon, Piperonaliden-monohydrazon des Pentala-dions 2,5 54
3. Pentala-dion-2,5-dihydrazon, Dipiperonaliden-dihydrazon des Pentala-dions-2,5 55
4. Bisulfitverbindung des Pentala-dions-2,5 56

VII. Dioxydikarbonsäuren des Pentalans.

1. 2,5-Dioxy-pentalan-dikarbonsäurenitril-2,5 57
2. 2,5-Dioxy-pentalan-dikarbonsäure-2,5 und ihr Dimethylester, sowie Raumisomere 57

VIII. Diaminodikarbonsäuren des Pentalans.

1. 2,5-Diamino-pentalan-dikarbonsäurenitril-2,5 61
2. 2,5-Diamino-pentalan-dikarbonsäure-2,5 und ihr Chlorhydrat 61
3. 2,5-Diamino-pentalan-dikarbonsäuremethylesterchlorhydrat-2,5 .. 62
4. 2,5-Ditoluolsulfamino-pentalan-dikarbonsäure-2,5 und ihr Dimethylester 63
5. 2,5-Dibenzolsulfamino-pentalan-dikarbonsäure-2,5 und ihr Dimethylester 64
6. 2,5-Dibenzoly-diamino-pentalan-dikarbonsäure-2,5 und ihre raumisomeren Dimethylester 64

IX. Bromierung des Pentaladions-2,5.

Tetrabrom-pentala-dion-2,5 67

X. Totalreduktion des Pentala-dions-2,5.

Pentalan 67

I. Darstellung von Ausgangsmaterial.

1. Chloralmalonsäure-dimethylester (Formel I).

Zu einem Gemisch von 147,5 g (1 Mol) frisch destilliertem Chloral und 132 g (1 Mol) Malonsäuremethylester wurde unter Eiskühlung und dauerndem Rühren tropfenweise Diäthylamin zugesetzt. Da bei jedem Eintropfen eine nicht unbedeutende Temperaturerhöhung zu beobachten war, wurde die Zugabe so geregelt, daß die Temperatur nicht über 25° stieg. Nach etwa 15 Minuten, wenn etwa 2—3 g Diäthylamin zugefügt waren, wurde die klare Lösung trübe und erstarrte innerhalb zweier Stunden zu einem sehr festen Kristallkuchen. Die sehr feste Masse konnte aus Ligroin (1 : 7) oder aus Methanol (1 : 4) unkristallisiert werden. Sie schied sich dann in großen derben farblosen Kristallen aus, deren Schmelzpunkt bei 86° lag. Ausbeute an umkristallisiertem Produkt: 270 g Ester (96,6 % d. Th.).

2. Chloraliden-malonsäure-dimethylester (Formel II).

Zur Abspaltung von Wasser aus dem Chloralmalonsäuredimethylester wurde das erstarrte Rohprodukt möglichst fein pulverisiert bei Zimmertemperatur in die achtfache Menge konzentrierter Schwefelsäure unter mechanischer Rührung eingetragen. Zur Wasserabspaltung gelangten meist Ansätze von 300 g Chloralmalonsäure-dimethylester, die in kleinen Portionen in die Schwefelsäure eingetragen wurden. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurde noch einige Stunden stehen gelassen und dann der Chloraliden-malonsäure-dimethylester durch Aufgießen auf viel gemahlenes Eis gefällt. Wurde durch gutes Rühren des Eises, durch Zufließenlassen in dünnem Strahl und durch Zugabe weiteren Eises für ausreichende Kühlung gesorgt, so fiel der Ester in weißen käsigen Flocken aus, die sich sehr bald als festes Gerinnsel am Boden absetzten und so gut abgesaugt werden konnten. Ließ man jedoch bei dem Eingießen in Eis die Temperatur zu hoch steigen, so schied sich das Produkt in öligen Tropfen ab, die erst durch starke Kühlung, Reiben und Einimpfen von Kristallen zur Kristallisation gebracht werden konnten.

Das abgesaugte Produkt wurde gründlich mit viel Wasser gewaschen und, da die Gerinnsel häufig hartnäckig Schwefelsäure festhielten, mit gemahlenem Eis verrieben und wieder scharf solange abgesaugt und gewaschen, bis das letzte Filtrat schwefelsäurefrei ablief. Zur Kristallisation wurde der Nieder-

chlag in der 3- bis 4-fachen Menge Methanol heiß gelöst, heiß filtriert und nach erfolgter Abscheidung abgesaugt und mit wenig kaltem Methanol gewaschen. Der Ester besitzt ein ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen; die Kristalle kamen in schön ausgebildeten Prismen heraus, die bei 66° schmolzen. Ausbeute an schmelzpunktsreinem Körper = 96 % d. Th. Die Mutterlaugenprodukte reinigt man am besten durch Destillation im Vakuum, Kp_{13} 135° (Anm.); sie sind dann auch schmelzpunktsrein.

3. Chloraliden-bismalonsäure-tetramethylester (Formel III).

Dieser Ester wurde in quantitativer Ausbeute bei folgender Arbeitsweise erhalten: 2,3 g (1/10 Atom) Natrium wurden in 50 ccm absolutem Methanol gelöst und 13,2 g (1/10 Mol) Malonsäure-dimethylester hinzugefügt. Nach gutem Mischen wurde die Lösung in 275 ccm Aether gegossen, wobei sich der Natriummalonester gelatinös abschied. Nach dem Abkühlen in einer Kältemischung auf —10° wurden 26,1 g (1/10 Mol) Chloraliden-malonsäure-dimethylester auf einmal zugegeben und kräftig in der Kältemischung umgeschwenkt, bis der Natriummalonester in Lösung gegangen war. Nach zehn Minuten Stehen in der Kältemischung wurden 150 ccm 2 n Schwefelsäure unter kräftigem Schütteln hinzugefügt, wobei die beim Zugeben des Chloralidenmalonesters entstandene orangerote Farbe wieder verschwand und nach kurzer Zeit die Kristallisation des Dimalonesters einsetzte. Nach beendeter Abscheidung, die durch häufiges Umschütteln in der Kältemischung nach etwa einer Stunde beendet war, wurde der Ester abgesaugt und aus Aethanol, aus dem er in kleinen farblosen Kristallen herauskommt, umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des Chloralidenbismalonsäuretetramethylesters lag bei 135—136°.

4. Mononatriumsalz des Pentalen-Δ^6-dion-2,5-tetrakarbonsäure-methylesters-1,3,4,6 (Formel V).

Zur Darstellung größerer Mengen dieses Enolates wurden meist drei Ansätze zugleich in Arbeit genommen. Jeder Ansatz wurde folgendermaßen verarbeitet: In einem Zweiliter-

---

Anm. Nach Versuchen von Schroeter und Belitz (vgl. Inaug.-Diss. Berlin, Univ. 1940) vereinigt sich Chloralidenmalonsäureester mit einem Mol NH_3 glatt zu dem Orthotrichlorid des Asparaginkarbonsäureesters $CCl_3CH(NH_2)CH_2(COOCH_3)_2$ und wird durch saure Verseifung in ein Gemisch von Säuren verwandelt, die wahrscheinlich als Orthotrichloride von Fumarsäure und Maleinsäure zu betrachten sind: $Cl_3C \cdot CH = CHCOOH$.

Schliffkolben wurden unter Eiskühlung und aufgesetztem wirksamen Rückflußkühler zu 900 ccm trockenem Methanol in kleinen Portionen insgesamt 41,4 g (1,8 Atome) blankes Natrium gegeben und nach dessen völliger Lösung 237 g (1,8 Mol) frisch destillierter Malonsäuredimethylester zugefügt. Nach Abkühlen in einer Kältemischung auf — 15° wurden unter ständigem kräftigen Umschütteln insgesamt 78,3 g (300 MM) feingepulverter Chloralidenmalonester in kleinen Anteilen hinzugegeben. Die sofort eintretende Gelbfärbung schlug allmählich in dunkle Rotfärbung um, wobei sich das hellgelb gefärbte Di-natriumsalz des Esters abschied. Der geschilderte letzte Vorgang war von einer starken Exothermie begleitet, die zur Erhaltung einer guten Ausbeute unbedingt abgeschwächt werden mußte. Die Temperatur soll nicht über 40° steigen, ist dies der Fall, so muß man durch energisches Umschwenken in der Kältemischung und nötigenfalls durch deren Erneuerung für geeignete Wärmeableitung sorgen. Die besten Ausbeuten wurden dann erhalten, wenn die Temperatur nicht über 5° stieg. Nach Beendigung der Reaktion ließ man den Kolben noch einige Stunden im Eisschrank stehen. Zur Ueberführung des gelben Di-natriumsalzes in das rote Mono-natriumsalz wurde in das obige Reaktionsgemisch unter guter Eiskühlung vorsichtig unter ständigem Rühren Salzsäuregas eingeleitet. Allmählich nahm dabei das Gemisch eine schmutzig braune und schließlich dunkelrote Farbe an. Sobald beim gründlichen Schwenken keine gelblichen oder bräunlichen Schlieren mehr zu bemerken waren und die gesamte Mischung eine schöne dunkelrote Farbe angenommen hatte, wurde das Einleiten abgebrochen und der Kolben für einige Stunden in den Kälteschrank (—3°) verbracht. Allmählich schieden sich an den Kolbenwänden und am Boden schöne granatrote Kristalle aus, von denen nach Abkühlen in einer Kältemischung abgesaugt wurde. Der abgesaugte und gründlich mit Methanol und schließlich Aether solange gewaschene Niederschlag, bis das Filtrat farblos ablief, bestand aus einem innigen Gemenge von Natriumchlorid und dem roten Mono-natriumsalz des Esters, das in reiner Form eine schöne granatrote Farbe besitzt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird dieses Enolat als „rotes Salz" bezeichnet. Die Ausbeute an reinem roten Salz betrug in den besten Fällen rund 70 % d. Th. Zu dessen Reingewinnung, die für die weitere Verarbeitung aber nicht notwendig war, empfahl sich folgendes Vorgehen: Die sich an den Kolbenwandungen abscheidenden roten Kristalle sowie die über dem blaßroten, am Boden befindlichen Kristallbrei abgeschiedenen

dunkelroten Kristalle wurden vorsichtig abgesaugt und je nach schon vorhandener Chlorfreiheit (reines rotes Salz ist chlorfrei) solange aus viel heißem Methanol oder besser Wasser vorsichtig umkristallisiert, bis sie völlig chlorfrei waren.

Zur Weiterverarbeitung zum „Dion" (s. w. u.) war aber die verlustreiche und umständliche Isolierung des reinen roten Salzes unnötig, sondern hierzu wurde der trockene staubfeine Niederschlag homogenisiert und sein Kochsalzgehalt durch Halogenbestimmung nach Mohr ermittelt. Durchschnittlich betrug der nach obigem Verfahren im rohen Niederschlag enthaltene Gehalt an Kochsalz 51—52 %.

5. Acetyliden-trimalonsäure-hexamethylester (Formel VI).

Bei der Aufarbeitung der Mutterlaugen wurden zunächst Aether und Methanol abdestilliert, wobei der bei der Reaktion gebildete Kohlensäuredimethylester mit überging, ohne die Siedetemperatur wesentlich zu erhöhen. Der Destillationsrückstand wurde mit Salzsäure angesäuert und mit viel Wasser verdünnt. Das sich abscheidende rote Oel wurde in Aether aufgenommen und bis zur Entfärbung mit Wasser durchgeschüttelt. Beim Stehen des Aethers schied sich gewöhnlich der neben dem roten Salz entstandene Acetyliden-trimalonester kristallin aus, der aus Methanol umkristalliiert in farblosen Blättchen bei 110—111° schmolz. Zur Rückgewinnung des überschüssigen Malonesters wurden die letzten Spuren Aether entfernt und ersterer unter vermindertem Druck abdestilliert. In diesem Fall erhält man dann den Acetylidentrimalonester als bald erstarrenden Kolbenrückstand.

6. Pentala-dion-2,5-tetrakarbonsäure-methylester-1,3,4,6 (Formel VII).

60 g reines rotes Salz bzw. die entsprechende Menge kochsalzhaltiges Rohprodukt (rd. 150 MM) wurden in 500 ccm Wasser warm gelöst und in eine Zweiliter-Flasche, die zur Hälfte mit gemahlenem Eis gefüllt war, gegeben. Nach der Zugabe von 300 g reinem 2,5%igem Natriumamalgam wurde auf der Schüttelmaschine solange geschüttelt, bis alles Amalgam ohne Wasserstoff entwickelt zu haben, verbraucht war. Die Farbe der hellroten Lösung änderte sich dabei über schmutzig braun nach hellgelb. Nachdem nach etwa 2—3 Stunden die Reduktion beendet war, wurde vom Quecksilber abgegossen und die klare gelbe Lösung in einen Dreiliter-Scheidetrichter überführt. Die Lösung wurde sodann mit Aether überschichtet und zur Abscheidung des reduzierten Esters mit 360 ccm

10%iger Schwefelsäure versetzt. Der sich in weißlichen Wolken ausscheidende Ester wurde in dem Aether aufgenommen und anschließend wurde noch viermal mit Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten Aetherlösungen wurden mit wenig Wasser gewaschen, durch ein trockenes Filter filtriert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers im Rundkolben hinterblieb der Ester als gelbes, sehr zähes Oel in einer Ausbeute von 45,5 g (rund 80 % d. Th.). Der Ester ließ sich aus Methanol umkristallisieren, wobei er mit Kristallalkohol kristallisierte, der über Schwefelsäure im Vakuum leicht und vollständig abgegeben wurde. Dieser Ester schmolz dann bei 88°.

7. Pentala-dion-2,5 (Formel VIII).

Der aus dem vorigen Versuch erhaltene Rohester-45,5 g-wurde im gleichen Rundkolben mit der 10-fachen Menge 25%iger Salzsäure übergossen und am Rückflußkühler im Oelbad auf 130° erhitzt. Nach kurzer Zeit begann eine lebhafte CO_2-Entwicklung, während der der Ester allmählich in Lösung ging. Nach Beendigung der CO_2-Abspaltung wurde noch 15 Minuten in leichtem Sieden gehalten und anschließend die Salzsäure im Vakuum abdestilliert. Der braune Rückstand wurde in wenig Chloroform gelöst und ebenso der in den Rohrwandungen befindliche Anflug von flüchtigem Dion mit Chloroform herausgespült, die Lösungen vereinigt und aus einem Schwanzkolben zuerst das Chloroform und anschließend im Vakuum das Dion abdestilliert, Kp_{12} 160—170°. Das Dion sammelte sich in dem Schwanzansatz des Kolbens als helles bald erstarrendes Destillat und konnte entweder mit leuchtender Flamme vorsichtig herausgeschmolzen oder mechanisch entfernt werden. Das zerkleinerte Diketon stellte ein körniges gelblich-bräunliches Pulver von eigenartigem Geruch dar. Ausbeute an Rohprodukt: 19,4 g (86,7 % d. Th.).

Zur weiteren Reinigung kann man das Dion nochmals destillieren oder aus Chloroform, aus dem es in kleinen sternchenförmigen Kristallen herauskommt, oder aus Alkohol in Form langer spießiger Kristalle umkristallisieren. Das Diketon ist außerdem löslich in Wasser, Benzol und Essigester, sowie in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln; verhältnismäßig schwer löslich ist es in Aether und Ligroin. Als die beste und verlustärmste Reinigung erwies sich die je nach Notwendigkeit mehrfach durchgeführte Vakuumdestillation des Dions. Reinste Produkte schmelzen scharf bei 85—86°.

II. Oxydative Spaltungs- und Abbaureaktionen des Pentala-dions-2,5.

a) Veresternde Oxydation des Pentala-dions-2,5 mit Persulfat-Schwefelsäure in Gegenwart von Methanol.

1. $\beta\omega\omega'$-Dioxyisopropylglutarsäure-dilakton (Formel XVI).

5,52 g (40 MM) Dion wurden in 120 ccm Methanol gelöst und auf —14° abgekühlt. Unter kräftigem mechanischen Rühren wurde sodann im Verlauf von 3 Stunden ein dünnflüssiger Brei aus 30 g feinst gepulvertem Kaliumpersulfat und 20 ccm konc. Schwefelsäure in kleinen Portionen so zugegeben, daß die Temperatur nicht über 0° stieg. Nach beendetem Eintragen wurde ohne äußere Kühlung noch weitere 8 Stunden gerührt und anschließend vom unverbrauchten Persulfat und Kaliumbisulfat abgesaugt und ausgiebig mit heißem Methanol gewaschen. Unter gutem Turbinieren wurde das schwefelsaure Filtrat bei Eiskühlung mit soviel gekühlter Natrium-methylatlösung versetzt, bis entnommene Proben annähernd neutrale Reaktion zeigten. Nach 6-stündigem Stehen wurde vom ausgeschiedenen Natriumsulfat abgesaugt und der Niederschlag wieder gründlich mit Methanol gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Methanols im Vakuum wurde der Rückstand mit Chloroform am Rückflußkühler gründlich ausgekocht und das Lösungsmittel nach dem Filtrieren durch Vakuumdestillation entfernt. Aus dem farblosen öligen Rückstand — 7,50 g — schieden sich nach zweitägiger Aufbewahrung bei —3° allmählich 0,70 g derbe prismatische Kristalle ab, die nach Verdünnen mit wenig tiefgekühltem Aether abgesaugt wurden. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus der dreifachen Menge Chloroform schmolzen die in Form feiner Nadeln herauskommenden Kristalle bei 143—144°. Ausbeute an schmelzpunktreinem Produkt: 0,61 g. CH-Bestimmung: 3,404 mg Substanz gaben 7,048 mg CO_2 und 1,935 mg H_2O.

Für $C_8H_{10}O_4$ (170) ber. C = 56,47 %; H = 5,88 %
gef. = 56,47 %; = 6,36 %.

Zur Aufspaltung des Dilaktons zu der oder den entsprechenden Dikarbonsäuren (Formel XII und XIII) wurden 0,1700 g (1 MM) mit 4 ccm n-NaOH am Rückflußkühler 4 Stunden lang gekocht und die abgekühlte Lösung mit n-HNO_3 zurücktitriert (Phenolphthalein).

0,1700 g Substanz brauchten 2,02 ccm n-Lauge.

Für $C_8H_{10}O_4$ (170)

ber. = 47,06 % NaOH;
gef. = 47,53 %.

Durch Zugabe koncentrierter Silbernitratlösung zur titrierten Lösung wurde das entsprechende Silbersalz gefällt; Ausbeute 0,40 g (95,2 % d. Th.). Bei der Ag-Bestimmung nach Volhard verbrauchten 0,2100 g (0,5 MM) 10,04 ccm 0,1 n-Rhodanidlösung.

Für $C_8H_{12}O_6Ag_2$ (419,8)

ber. = 51,37 % Ag;
gef. = 51,58 %.

Jeder Versuch, aus dem Silbersalz die freie Säure zu gewinnen, schlug fehl; statt deren wurde stets das Lakton vom F. 143—144° gefunden, dessen Identität mit dem primären Produkt durch Mischschmelzpunkt sichergestellt wurde.

In einem Teil des von dem ausgeschiedenen kristallinischen Lakton befreiten Oeles wurde zur Ermittlung des Gehaltes an Dimethylestern der möglichen isomeren Dikarbonsäuren XII, XIII oder XIV eine Methoxylbestimmung vorgenommen. 0,2164 g Oel gaben 0,3828 g AgJ, entsprechend einem Methoxylgehalt von rund 23,1 %.

Aus dieser Analyse geht hervor, daß das Oel noch etwa 13 % Laktone neben 87 % Methylestern enthält; denn es hätte 26,5 % OCH_3 geben müssen, wenn es nur aus Methylestern ($C_{10}H_{18}O_6$) bestünde. Da etwa 10 % Lakton kristallinisch abgeschieden waren (s. o.), dürfte das Oxydations-Rohprodukt zu etwa 25 % aus Laktonen und zu 75 % aus Methylestern bestanden haben. Säuren enthielt es nicht, da es bei gewöhnlicher Temperatur von Lauge kaum angegriffen wurde. Durch warme Lauge wurde alles gelöst, indem Ester und Laktone zu Säuren verseift wurden.

0,3050 g brauchten 2,8 ccm n-NaOH.

Ber. f. 87 % $C_{10}H_{18}O_6$ (Dimethylester [234]) } 36,6 % NaOH;
13 % $C_8H_{10}O_4$ (Lakton [170]) } gef. 36,72 %.

War die oben angeführte Ueberlegung richtig, so mußte das aus der Verseifung des Oeles dargestellte Silbersalz die gleiche empirische Zusammensetzung aufweisen, wie das bei der Aufpaltung des kristallisierten Laktons gewonnene. Weiterhin mußte auch hier der Versuch, aus diesem Silbersalz die entsprechende Säure zu gewinnen, fehlschlagen und an deren Stelle mußten wieder durch innere Esterbildung Laktone erhalten werden.

Von dem über die Verseifung der obigen 0,2164 g Oel durch Zugabe von Silbernitrat erhaltenem Silbersalz (roh 0,59 g, nach Reinigung durch Umfällung 0,57 g) verbrauchten 0,2099 g 9,97 ccm 0,1 n-Rhodanidlösung.

Für $C_8H_{12}O_6Ag_2$ (420) ber. = 51,43 % Ag, gef. = 51,40 %.

Auch hier gelang es nicht, aus dem restlichen Silbersalz die Säuren darzustellen. Es wurde lediglich das Lakton vom bekannten Schmelzpunkt isoliert und wieder durch Mischschmelzpunkt seine Identität sichergestellt.

Da es also auf diese Weise nicht gelang, weitere kristallinische Produkte zu erhalten, wurde das Oel der Hochvakuumdestillation unterworfen. 6,0 g Oel (Ester-Laktongemisch wurden mit Chloroform in ein kleines Destillationskölbchen überführt und nach dem Vertreiben des Lösungsmittels bei 0,6—0,5 mm Hg destilliert. Ab 90° bis 120° Badtemperatur wurde in dem Destillationsgut eine Wasserabspaltung bemerkt; bei weiterer Temperatursteigerung ging schließlich bei 145—152° Innentemperatur (Bad 215°) ein farbloses zähes Oel über: 3,5 g. Nach Erhöhung der Badtemperatur auf 260° und Erniedrigung des Drucks auf 0,3 mm destillierten noch 0,3 g leicht gelb gefärbtes Oel bei einem Kp. von 200° über, die getrennt aufgefangen wurden. Der erstarrende, bräunlich gefärbte Kolbenrückstand (0,85 g) wurde in Chloroform gelöst, mit wenig Tierkohle entfärbt und der Kristallisation überlassen. Allmählich schieden sich 0,60 g derbe Drusen aus, die nach weiterem Umkristallisieren aus Methanol schließlich bei 143—144° schmolzen und sich dadurch und nach dem Mischschmelzpunkt sowie entsprechend ihrem Laugenverbrauch bei der Verseifung als mit dem früheren Lakton identisch erwiesen.

3. Tetrahydrofurfuran-diessigsäure-dimethylester (Formel XV).

Bei der Untersuchung der 3,5 g Destillat wurde von der beobachteten Wasserabspaltung auf die Bildung des Tetrahydrofurfurandiessigsäuredimethylesters geschlossen. Zur näheren Untersuchung wurde die bei 145—152° (0,5 mm Hg) übergangene Fraktion nochmals im Hochvakuum (0,5 mm Hg) rektifiziert und der bei 150—152° übergehende Hauptanteil (95 %) gesondert aufgefangen. Bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel gaben 0,1352 g Ester 0,2934 g AgJ.

Für $C_{10}H_{16}O_5$ (216) CH_3O ber. = 28,70 %
gef. = 28,67 %.

Bei der Verseifung des Esters brauchten 0,4268 g Substanz 3,95 ccm n-Lauge.

Für $C_{10}H_{16}O_5$ Mol ber. = 216
gef. = 217,0.

Die Ag-Bestimmung des aus der titrierten Lösung in quantitativer Ausbeute dargestellten Silbersalzes ergab folgende Werte:

0,2009 g (0,5 MM) brauchten 9,95 ccm 0,1 n-Rhodanidlösung.

Für $C_8H_{10}O_5Ag_2$ (401,76) Ag ber. 53,70 %
gef. 53,43 %.

4. Tetrahydro-furfuran-diessigsäure
(Formel XVa).

0,5 g obigen Silbersalzes wurden mit wenig Wasser verrieben und unter Digerieren mit etwas mehr als der berechneten Menge Salzsäure versetzt. Nach dem Absaugen und guten Waschen des Chlorsilbers wurde das klare Filtrat im Vakuum annähernd zum Trockne gebracht und der Rückstand im Vakuumexsikkator neben Aetzkali völlig getrocknet. Nach dem Umkristallisieren des bröckeligen Rückstands aus Essigester schmolzen die erhaltenen feinen Nädelchen aber noch unscharf zwischen 109—113°. Ausbeute an Rohsäure 0,22 g (95,6 % d. Th.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aether-Petroläther und schließlich aus 25%iger Salzsäure zeigte die Säure schließlich den scharfen Schmelpunkt 114°.

Bei der Titration verbrauchten 0,0788 g Substanz 8,40 ccm 0,1 n-Lauge.

Für $C_8H_{12}O_5$ Mol ber. 188
gef. 187,7.

Das aus der titrierten Lösung nochmals dargestellte Silbersalz zeigte ebenfalls scharfe Werte:

0,1258 g Ag-Salz brauchten 6,25 ccm 0,1 n Rhodanidlösung.

Für $C_8H_{10}O_5Ag_2$ (401,76) Ag ber. 53,70 %
gef. 53,60 %.

CH-Bestimmung: 4,194 mg Substanz gaben 7,830 mg CO_2 und 2,418 mg H_2O.

Für $C_8H_{12}O_5$ (188) ber. C = 51,06 %; H = 6,38 %
gef. = 50,92 %; = 6,45 %.

b) Oxydation des Pentala-dions-2,5 mit Kaliumpermanganat.

1. Cyclopentanon-1-essigkarbonsäure-3,4
(Formel XVII)
und ihr Dimethylester.

Nach eingehenden Vorversuchen bewährte sich folgendes Vorgehen am besten: 2,76 g (20 MM) Dion wurden in einer 500 ccm fassenden Schliff-Flasche in 30 ccm Wasser gelöst Unter energischer mechanischer Schüttlung wurden bei Zimmertemperatur 9,5 g (50%iger Ueberschuß) Kaliumpermanganat, gelöst in 300 ccm Wasser, so hinzugegeben, daß die jeweils zugefügte kleine Menge erst zu Braunstein reduziert war, ehe neues Oxydationsmittel zugegeben wurde. Sobald die Farbe des Permanganats längere Zeit bestehen blieb, wurde abgebrochen, was bei den angegebenen Mengen nach etwa 48 Stunden der Fall war. Nach dem Absaugen des Mangandioxyds und dem Klären des Filtrats durch Behandeln mit wenig Tierkohle wurde das gesamte Filtrat im Vakuum auf 50 ccm eingeengt und in aliquoten Teilen der Säureverbrauch durch Titration mit n-Salpetersäure bestimmt. Nach Neutralisation der gesamten Menge mit n-Salpetersäure wurde die Lösung im Vakuum auf 20 ccm eingeengt und durch Ausschütteln mit Chloroform das unveränderte Dion entfernt (bei sorgfältiger Oxydation weniger als 1 % der angewandten Ketonmenge). Durch Zugabe einer konzentrierten wässerigen Lösung von 7,5 g (10 % Ueberschuß) Silbernitrat wurde das Silbersalz der Ketosäure als weißer voluminöser Niederschlag gefällt, abgesaugt und gründlich mit Wasser und Methanol gewaschen. Ausbeute an Rohprodukt 7,2 g (90 % d. Th.). Zur Silberbestimmung nach Volhard wurde ein Teil des Ag-Salzes umgefällt. Es verbrauchten 0,0990 g Substanz 9,94 ccm 0,1 n-Rhodanidlösung.

Für $C_8H_8O_5Ag_2$ (399,8) Ag ber. 53,97 %
gef. 53,83 %.

Zur Darstellung der freien Ketosäure wurden 4,0 g (10 MM) trockenes Silbersalz mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt und in der eben notwendigen Menge gemessener bekannter Salpetersäure gelöst. Nach dem Hinzufügen der berechneten Menge Salzsäure wurde vom Chlorsilber abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und zum Filtrat die der angewandten Menge Salpetersäure entsprechende Laugenmenge zugegeben. Die im Vakuum völlig zur Trockne gebrachte Lösung wurde dann unter Rückflußkühlung ergiebig mit Essigester ausgekocht und filtriert. Nach dem Abdestillieren des Essigesters wurde der gelbliche ölige Rückstand in viel Aether gelöst, von kleinen Verunreinigungen abfiltriert und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat der Kristallisation überlassen. Allmählich schieden sich kleine derbe Kristalle ab, die sich beim Kühlen und Anreiben vermehrten. Sie wurden abgesaugt und mit wenig tiefgekühltem Aether gewaschen.

Schmelzpunkt unscharf zwischen 95—98°. Ausbeute an kristallisiertem Rohprodukt 1,45 g (77,1 % d. Th., bezogen auf das Ag-Salz).

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aether Schmelzpunkt scharf bei 97—98°. Ausbeute an schmelzpunktsreiner Säure 1,35 g. Aus den vereinigten Mutterlaugen konnten noch 0,30 g Säure vom Schmelzpunkt 96,5—98° gewonnen werden. Nach dem Verjagen des Aethers aus der Mutterlauge hinterblieb ein gelbliches Oel, dessen weitere Untersuchung später geschildert werden soll.

Die Säure vom F. 97—98° zeigte bei der Analyse folgende Werte: 0,0579 g brauchten 6,23 ccm 0,1 n-Lauge,

für $C_8H_{10}O_5$ (186) ber. 43,01 % NaOH
gef. 43,04 % NaOH.

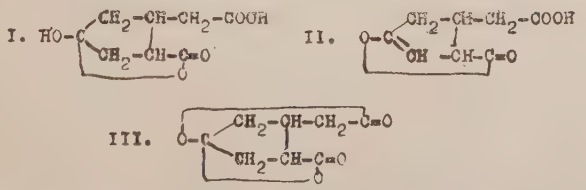
CH-Bestimmung: 4,108 mg Substanz gaben 7,762 mg CO_2 und 2,012 mg H_2O.

Für $C_8H_{10}O_5$ (186) ber. C = 51,61 %; H = 5,38 %
gef. = 51,53 %; = 5,48 %.

Die Säure ist in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln löslich. Die Ketogruppe steht in dieser Cyclopentanonessigcarbonsäure in γ- bzw. δ-Stellung wie bei Lävulinsäure, bzw. β-Acetylglutarsäure usw.

Auf Grund dieser Konstitution mußte an die Umwandlungsmöglichkeit dieser Ketosäure in Laktonformen gedacht werden. Für deren Vorhandensein sprachen auch einige Beobachtungen, die an dem nicht kristallisierenden Rückstand von der Aufarbeitung des Silbersalzes her gemacht wurden. Während von diesem Sirup bei Zimmertemperatur von zugefügter Lauge nur ein Teil sofort verbraucht wurde, nahm der Alkaliverbrauch in der Wärme stark zu.

Zur Erklärung dieser Verhältnisse kommen folgende Formeln der Cyclopentanonessigkarbonsäure bzw. ihrer anhydrischen Umwandlungsformen in Betracht (I, II, III):



Auch hier könnte die eine Carboxylgruppe, z. B. des ungesättigten Lakton (II), sofort neutralisiert werden, während zur Sprengung des einen Laktonringes und zur Oeffnung der beiden

des Dilaktons (III) die Anwendung höherer Temperatur und längere Dauer sowie ein gewisser Alkaliüberschuß notwendig sein dürften. Die in dieser Hinsicht unternommenen Versuche schienen diese Auffassung zu bestätigen; sie sind indessen noch nicht entscheidend genug, um ein endgültiges Urteil zu erlauben. Eines kann jedoch mit Sicherheit gesagt werden: kochte man dieses „Oel" längere Zeit mit überschüssiger Lauge, neutralisierte dann jene mit Salpetersäure und fällte das Silbersalz, so erwies sich dieses bei der Analyse hinsichtlich seines Ag-Gehaltes als isomer mit dem weiter oben besprochenen Silbersalz der echten Cyclopentanonessigcarbonsäure. Es gelang auch weiterhin aus diesem Silbersalz einen kleinen Teil kristallisierender, schmelzpunktsreiner Ketodikarbonsäure zu gewinnen, deren Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit der oben angegebenen Säure völlig identisch und ohne Depression war. Der größere Teil aber der über das Ag-Salz erhaltenen Substanz blieb wieder ölig, so daß auch an das Vorliegen einer r a u m - i s o m e r e n Form der Cyclopentanonessigkarbonsäure gedacht werden muß. Jedenfalls aber sind auch diese Studien ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Strukturformeln und damit auch für die angenommene Struktur des Pentaladions.

C y c l o p e n t a n o n - 1 - e s s i g k a r b o n s ä u r e - d i m e t h y l e s t e r - 3 , 4.

4,0 g (10 MM) durch Umfällung gereinigtes, gut getrocknetes Silbersalz der Ketocyclopentanessigkarbonsäure wurden in 10 ccm Chloroform suspendiert und mit 5 ccm Jodmethyl versetzt. Nach 6-stündigem Kochen bei guter Rückflußkühlung wurde vom gebildeten Jodsilber abgesaugt und das überschüssige Chloroform und Jodmethyl abdestilliert. Rückstand: gelbliches Oel; Ausbeute 1,95 g (91,1 % d. Th.). Zur Reinigung wurde der Rückstand im Hochvakuum bei 1,25 mm Hg und 210 Badtemperatur destilliert, wobei zwischen 150——152 1,55 g als leicht gelblich gefärbtes, sehr zähes Oel übergingen. Bessere Ausbeuten ließen sich selbst bei Verwendung höherer Badtemperaturen (bis 280°) und Vakua (0,2 mmHg) nicht erzielen; es machten sich vielmehr unter diesen Bedingungen Zersetzungserscheinungen bemerkbar.

Bestimmung des Methoxylgehaltes in dem Ester (nach Z e i s e l): 0,2066 g Substanz gaben 0,4538 g AgJ;

für $C_{10}H_{14}O_5$ (214) ber. CH_3O = 28,97 %
gef. = 29,02 %.

Bei der Verseifung brauchten 0,6318 g Substanz 5,90 ccm n-Lauge.

Für $C_{10}H_{14}O_5$ (214) ber. 37,38 % NaOH
gef. 37,35 % NaOH.

Von dem aus der titrierten Lösung in quantitativer Ausbeute erhaltenen Silbersalz (1,1813 g) brauchten 0,1999 g 9,95 ccm 0,1 n Rhodanidlösung.

Für $C_8H_8O_5Ag_2$ (399,8) Ag ber. = 53,97 %
gef. = 53,70 %.

In gleicher Weise wie schon bei der Originaldarstellung der Ketosäure beschrieben, wurde aus dem restlichen Silbersalz (0,8 g [2 MM]) die Säure wieder, wenn auch in schlechter Ausbeute, zurückgewonnen (Laktonbildung). Es resultierten schließlich 0,12 g reiner Ketosäure vom Schmelzpunkt 97—98°; Mischschmelzpunkt mit der früher erhaltenen Säure ohne Depression.

2. Cyclopentan-essigkarbonsäure-1,2 (Formel XVIII) durch katalytische Reduktion der Cyclopentanon-1-essigkarbonsäure-3,4.

1,86 g (10 MM) kristallisierter, schmelzpunktsreiner Ketodikarbonsäure wurden in 30 ccm bidestilliertem Wasser gelöst und unter Verwendung von Pt (aus 0,23 g PtO_2) bei geringem Wasserstoffüberdruck (1,50 m Wassersäule) und Zimmertemperatur in einer weiter unten eingehender besprochener Hydriervorrichtung reduziert. Die Wasserstoff-Aufnahme ging verhältnismäßig rasch vor sich; nach 4 Stunden war bei einer Aufnahme von 570 ccm H_2 die Reduktion beendet ($t = 20°$, $B = 750$ mm Hg). Auf Normalbedingungen reduziert, entsprach das gemessene H_2-Volumen 510 ccm H_2. Für die Reduktion der angewandten Menge Ketosäure (10 MM) war eine theoretische Menge von 448 ccm Wasserstoff notwendig, für die Reduktion des PtO_2 zu Pt eine solche von 44,8 ccm. Zusammen hätten also rund 493 ccm verbraucht werden müssen. Der Mehrverbrauch von 17 ccm H_2 dürfte mit der Adsorption von Wasserstoff an das Pt und mit unvermeidlichen Meßfehlern zu erklären sein. — Die Aufarbeitung gestaltete sich infolge der überaus feinen Verteilung des Pt etwas unbequem. Die im Filtrat noch vorhandenen kolloidalen Trübungen wurden deshalb an Tierkohle adsorbiert durch Filtrieren entfernt. Das klare Filtrat wurde im Vakuum vorsichtig zur Trockne ge-

bracht und der ölige Rückstand in Aether aufgenommen, von geringen Verunreinigungen abfiltriert, getrocknet und der Kristallisation überlassen. Da diese jedoch aus Aether unbefriedigend verlief, wurde die Säure aus der Aetherlösung durch die Zugabe des vierfachen Volumens Petroläther ausgefällt, abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Ausbeute an Rohsäure: 1,6 g (93 % d. Th.) Da der Schmelzpunkt jedoch recht unscharf war (77—87), wurde sie aus der 1,5-fachen Menge 25%iger Salzsäure umkristallisiert, aus der sie sich in Form kleiner prismatischer Kristalle abschied. Nach dem Absaugen und Waschen mit wenig kalter Salzsäure und Wasser und nach dem intensiven Trocknen im Vakuumexsikkator neben Aetzkali schmolzen die Kristalle nunmehr scharf bei 92—93°. — Der Mischschmelzpunkt mit der durch Oxydation des Pentalanons gewonnenen Cyclopentanessigkarbonsäure (s. S. 49) zeigte keine Depression. Die Säuren sind also auch auf Grund ihrer Analysen sowie ihres sonstigen Verhaltens als identisch anzusehen.

Ausbeute an schmelzpunktsreinem Produkt 1,40 g (81,4 % d. Th.). Bei der Titration verbrauchten 0,0629 g Substanz 7,30 ccm 0,1 n-Lauge.

Für $C_8H_{12}O_4$ (172) ber. 46,51 % NaOH
gef. 46,42 % NaOH.

Von dem aus der titrierten Lösung in quantitativer Ausbeute dargestellten Silbersalz verbrauchten 0,1211 g 6,25 ccm 0,1 n Rhodanidlösung.

Für $C_8H_{10}O_4Ag_2$ (385,76) Ag ber. = 55,93 %
gef. = 55,68 %.

III. Reduktion des Pentala-dions 2,5.

1. Reduktion mit Natrium-Amalgam.

Pentala-diol-2,5 (Formel XIX) und seine raumisomeren Formen.

2,76 g (20 MM) Dion wurden in 30 ccm Wasser gelöst und in einen Einliterkolben, der mit etwa 200 g gemahlenem Eis gefüllt war, gegeben. Nach der Zugabe der berechneten Menge 2,5%igen Natrium-Amalgam wurde unter ständigem Durchleiten von Kohlensäure solange kräftig mechanisch gerührt, bis alles Amalgam verbraucht war. Die durch Absaugen vom ausgeschiedenen Natriumbikarbonat befreite Lösung wurde mit

Schwefelsäure neutralisiert und wegen der Wasserdampfflüchtigkeit des Diols vorsichtig im Vakuum eingeengt. Nach dem Absaugen des inzwischen ausgeschiedenen Natriumsulfats wurde das Filtrat schließlich im Vakuum vollständig zur Trockne gebracht und der mit Glaubersalz vermischte ölige Rückstand erschöpfend mit viel trockenem Aether unter Rückflußkühlung ausgekocht. Nach dem Filtrieren und Trocknen der ätherischen Lösung kristallisierte allmählich das Diol in großen, schön ausgebildeten Drusen aus, die gut abgesaugt werden konnten. Ausbeute an kristallisiertem Rohprodukt 2,60 g (94,2 % d. Th.) Schmelzpunkt des aus Aether umkristallisierten Produktes unscharf zwischen 65 und 80°.

Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Aether konnten schließlich zwei Fraktionen erhalten werden, von denen die eine zwischen 77—78,5°, die andere zwischen 84,5—85° schmolz. Die weitere Untersuchung — Analysen — wurde gemeinsam mit den aus der katalytischen Reduktion des Dions erhaltenen Produkten durchgeführt (s. S. 41).

2. Katalytische Reduktion mit a) Ni und b) Pt.

Beschreibung der Hydrierapparatur.

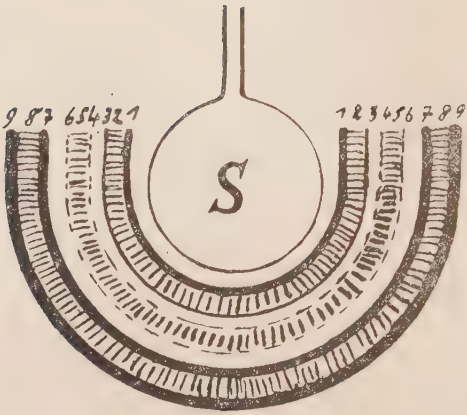
Zu allen in dieser Arbeit beschriebenen katalytischen Reduktionen verwandte ich eine der laboratoriumsüblichen Apparaturen, die ich jedoch in einigen Teilen für meine Versuche abänderte. Das Hydriergefäß aus Jenaer Glas hatte die Form einer gebräuchlichen Schüttelente, besaß jedoch in der Mitte einen Tubus mit Normalschliff, der zum Einfüllen der Substanzen und zum Einsetzen eines Thermometers diente.

Um das Reduktionsgefäß beheizen zu können, konstruierte ich mir eine Vorrichtung, in die die Schüttelente hineingesetzt werden konnte. Die Heizvorrrichtung selbst bestand aus einer „Wanne" aus Messingblech, das U-förmig gebogen wurde. Als Wärmeerzeuger diente Widerstandsdraht, der um Asbestpappe herum gewickelt und durch Glimmerplatten und weitere Asbestschichten isoliert wurde.

Es entstanden so mehrere durch Nieten miteinander verbundene U-förmige Schichten, vgl. Skizze.

Querschnitt:

Von innen nach außen: S Schüttelente, 1. Messingblech, 2. dünne Asbestpappe, 3. Glimmer, 4. Nickelindraht, 5. Asbestpappe, um die der Heizdraht gewickelt ist, 6. Nickelindraht, 7. Glimmer, 8. starke Asbestpappe, 9. Messingblech.



An der einen Stirnseite befanden sich noch zwei Stopfbuchsen zur Verbindung mit den Regulierwiderständen. Zur Befestigung der Schüttelente diente ein ebenfalls an der Stirnseite angebrachtes kleines Stativ. Da sich gezeigt hatte, daß die Wärmeabgabe nach außen doch recht beträchtlich war, wurde der ganze Heizkörper in eine Form gesetzt, die aus einer Zement-Gipsmischung selbst gegossen wurde und die in den Wagen der Schüttelmaschine eingesetzt werden konnte.

Der für die Beheizung nötige Strom wurde der Lichtleitung entnommen und über eine Widerstandslampe zu zwei hintereinander geschalteten Schiebewiderständen geführt. Durch geeignete Regulation der Widerstände konnten bei konstanter Schüttelgeschwindigkeit Temperaturintervalle von 35—200° bei einer Konstanz von ± 2 bis ± 5° erreicht werden. Die Messung der Temperaturen wurde grundsätzlich nach Auswahl geeigneter Heizflüssigkeiten (zugleich Lösungsmittel für die zu reduzierenden Substanzen) an dem in die Schüttelente bis in die Flüssigkeit hineinragenden Termometer vorgenommen.

Das zur Reduktion verwendete Wasserstoffgas wurde einer Bombe entnommen und nach Reinigung durch konzentrierte Kaliumpermanganatlösung in einem Meßzylinder über Wasser aufgefangen. Der Hydrierungsdruck betrug, wenn nicht anders angegeben, rund 2 m Wassersäule.

a) Reduktion mit nickelhaltigem Katalysator. (Pentala-diol-2,5, Formel XIX).

2,76 g (20 MM) dreimal im Hochvakuum destilliertes Dion wurden in 30 ccm bidestilliertem Wasser gelöst in die Schüttel-

ente gegeben. Als Wasserstoffüberträger wurden ca. 0,5 g Ni-Katalysator verwendet, der kurz zuvor nach dem Verfahren von G. Schroeter aus sog. „Grünpulver" durch Druckreduktion von entgiftetem Naphthalin im Autoklaven bei 180 bis 200 ° dargestellt und nach scharfem Absaugen vom Tetralin und gründliches Waschen mit katalytisch reinem Methanol und Wasser noch feucht in das Hydriergefäß zur obigen Lösung gegeben wurde.

Nach einstündiger Reduktion bei Zimmertemperatur wurde noch weitere 47 Stunden bei 50° hydriert. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur (19°) waren rund 1050 ccm Wasserstoff verbraucht worden (B = 755 mm Hg). Nach Reduktion auf Normalbedingungen betrug der gesamte H_2-Verbrauch 909 ccm, ber. für 20 MM Dion: 896 ccm.

Nach dem Absaugen des Katalysators wurden das Filtrat und die Waschwässer vereinigt im Vakuum vorsichtig wegen der Wasserdampfflüchtigkeit des Diols bei 40° eingedampft und der helle ölige Rückstand erschöpfend mit viel trockenem Aether (ca. 150 ccm) ausgekocht. Die Kristallisation des Diols setzte dann bald nach dem Trocknen des Aethers ein und konnte durch Kühlen und Reiben verstärkt werden. Der abgesaugte Kristallbrei wog nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator neben Paraffinschnitzeln 2,70 g; aus der Mutterlauge konnten durch vorsichtiges Einengen noch weitere 60 mg gewonnen werden, so daß die Gesamtausbeute 2,76 g (97,2 % d. Th.) betrug. Schmelzpunkt der 1. Fraktion unscharf bei 68—81°, der der zweiten bei 66—79°. Es zeigte sich auch hier wieder, daß auch bei diesen Produkten, wie schon bei dem durch die Natriumamalgamreduktion gewonnenen Körper und, wie später noch zu zeigen sein wird, ebenso bei der durch Pt-Katalyse erhaltenen Substanz (vgl. S. 41) kein klarer Schmelzpunkt zu beobachten war, sondern eine Schmelz„linie", die durch das Vorhandensein der von der Theorie geforderten isomeren Diole erklärbar wird. Zur Trennung der Stereoisomeren wurden deshalb beide oben erhaltene Fraktionen vereinigt 10mal aus Aether umkristallisiert, wodurch schließlich 2 Körper isoliert werden konnten, die scharfe Schmelzpunkte zeigten. Die eine Substanz (1,3 g), in Aether schwerer löslich, schmolz bei 84,5—85°, die in Aether leichter lösliche Fraktion (1,1 g) bei 77,8—78,5°. In der gleichen Weise und mit gleichen Ausbeuten ließen sich auch die Rohprodukte der durch die Na-Amalgamreduktion und durch die Pt-Katalyse erhaltenen Diole zerlegen. Eigenschaften und Analysen werden weiter unten (s. S. 41) besprochen.

b) Reduktion mit Platinkatalysator. Pentalanol-2 und Pentala-diol-2,5, (Formel XXV und XIX).

6,90 g (50 MM) durch dreimalige Hochvakuumdestillation gereinigtes Dion wurden in 70 ccm Wasser gelöst in das Hydriergefäß gegeben und 0,46 g PtO_2 hinzugefügt. Nach anfänglich rascher Wasserstoffaufnahme — bei Zimmertemperatur innerhalb 3 Stunden 1780 ccm H_2 — trat eine starke Verlangsamung ein, die nur z. T. durch erhöhte Reduktionstemperatur (52 Stunden bei 45—50°) ausgeglichen werden konnte. Nach der Aufnahme von insgesamt 3275 ccm H_2 (t = 17°, B = 743 mm Hg, 60 Stunden) trat Stillstand ein. Reduziert auf Normalbedingungen betrug der Wasserstoffverbrauch 2945 ccm. Unter der Annahme, daß sämtliches Dion zu Diol reduziert wäre, hätten jedoch nur 2440 ccm verbraucht werden müssen. Es mußten also ein oder mehrere Reduktionsprodukte gebildet worden sein, die den höheren Wasserstoffverbrauch erforderten. Die zunächst möglichen Substanzen konnten Pentalanol-2 und Pentalan sein. Bei der Beobachtung des Hydrierverlaufes hatte sich gezeigt, daß schon nach 4—5 Stunden in der anfangs klaren Lösung eine leichte milchige Trübung auftrat, die sich später zu großen „Oelflecken", die reichliche Mengen Pt festhielten, verdichtete. (Das Festhalten des Pt mochte wohl mit der eine Grund für die so überaus langsame Wasserstoffaufnahme sein.) Nach Beendigung der Reduktion wurde die gesamte Lösung in einen Scheidetrichter gegeben und dreimal ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb ein helles, nicht kristallisierendes Oel (Fraktion I) in einer Ausbeute von 3,4 g. Die wässerige Lösung wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand (2,9 g) durch Auskochen mit viel Aether gelöst. Allmählich kristallisierten aus dieser Lösung durch Abkühlen und Reiben schöne drusige Kristalle aus (Fraktion II), die abgesaugt und mit wenig kaltem Aether gewaschen wurden. Ausbeute an kristallisiertem Produkt 2,7 g, Schmelzpunkt 59 bis 74°.

Untersuchung der Fraktionen.

Fraktion I: Farbloses, zähes Oel, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Von 3,0 g gingen ohne Vorlauf bei 15 mm Hg zwischen 95—97° 2,8 g als farbloses Oel über; der Rückstand ließ sich bei Steigerung der Temperatur ebenfalls destillieren und ging bei 12 mm Hg und 150° als farbloser Tropfen über, der beim Anreiben

mit kaltem Aether pulverig wurde und abgesaugt werden konnte. Schmelzpunkt 65—78°. Im Gegensatz zu dem zuerst übergegangenen Produkt war dieses wasserlöslich, auch zeigte sein Phenylurethan gleiche Zusammensetzung wie die aus der Fraktion II erhaltenen. Es handelte sich also bei diesem Produkt um eine „Verunreinigung" der Fraktion I mit Fraktion II.

CH-Bestimmung der Fraktion I: 4,362 mg Substanz gaben 12,172 mg CO_2 und 4,371 H_2O.

Für $C_8H_{14}O$ (126) ber. C = 76,19 %; H = 11,11 %
gef. = 76,10 %; = 11,21 %.

Die Analyse stimmt also für Pentalanol.

Fraktion II: Wie schon bei der Aufarbeitung der Reduktionsprodukte früherer Versuche, gelang es auch hier, durch wiederholtes Umkristallisieren aus Aether zu zwei Substanzen zu kommen, die die gleichen Schmelzpunkte zeigten wie die Produkte der Amalgam- und Ni-Reduktionen. Aus 2,0 Substanz vom F. 59—74° wurden so 0,9 g vom F. 84,5—85° und 0,60 g vom F. 77,5—78,5° erhalten. Mischschmelzpunkte mit den entsprechenden Produkten der anderen Reduktionen zeigten keine Depressionen, so daß man an die Identität der Produkte glauben muß. Der nach dem Entfernen des Aethers nicht kristallisierende Rest von 0,5 g wurde destilliert, wobei bei 14 mm Hg zwischen 90 und 95° 0,15 g als farbloses, zähes, wasserunlösliches, ätherlösliches Oel übergingen. Auf Grund dieses Verhaltens sowie nach den Eigenschaften des Phenylurethans wurde dieses Produkt als Pentalanol identifiziert. Der Kolbenrückstand — 0,35 g — ließ sich bei höherer Temperatur in der gleichen Weise destillieren wie der Rückstand der Fraktion I; auch hier konnte außer dem Schmelzpunkt und der Löslichkeit noch durch die Darstellung und Eigenschaften des Phenylurethans die Identität mit den Produkten der in den Vers. S. 37 und S. 39 erhaltenen Substanzen nachgewiesen werden.

CH-Bestimmung des bei 84,5—85° schmelzenden Reduktionsproduktes: 4,039 mg Substanz gaben 9,987 mg CO_2 und 3,618 mg H_2O.

Für $C_8H_{14}O_2$ (142) ber. C = 67,61 %, H = 9,86 %
gef. = 67,44 %, = 10,02 %.

CH-Bestimmung des bei 77,5—78,5° schmelzenden Reduktionsproduktes: 4,212 mg Substanz gaben 10,480 mg CO_2 und 3,708 mg H_2O.

Für $C_8H_{14}O_2$ (142) ber. C = 67,61 %, H = 9,86 %
gef. = 67,86 %, = 9,85 %.

Da neben diesen für Pentala-diol-2,5 stimmenden Elementaranalysen auch die entsprechenden isomeren Phenylurethane richtige Werte aufwiesen (vgl. S. 43) kann man das Ergebnis dieses Reduktionsversuches dahingehend zusammenfassen, daß bei den gewählten Bedingungen, offenbar unter dem katalytischen Einfluß des Pt rund 54 % Pentalanol-2 und 41 % Pentala-diol-2,5 gebildet werden. Der Rest — 5 % — dürfte auf unvermeidliche Verluste bei der Herausarbeitung der einen oder anderen Substanz entfallen. Legt man der Berechnung des H_2-Verbrauches das oben angegebene Verhältnis zugrunde, so gelangt man zu folgenden Werten: Zur Bildung von 54 % Monol aus 50 MM Dion werden 1814,4 ccm, zur Bildung von 41 % Diol 918,4 ccm Wasserstoff benötigt. Zusammen wären also rund 2733 ccm H_2 erforderlich gewesen, denen eine tatsächlich verbrauchte Menge von 2945 ccm gegenübersteht. Rechnet man noch rund 90 ccm H_2 zur Reduktion der angewandten Menge PtO_2 lediglich zu Pt hinzu, so bleibt nur noch eine Differenz von 122 ccm H_2 übrig, die z. T. vielleicht noch an Pt gebunden sein dürften.

Bei der kritischen Betrachtung der geschilderten Reduktionsversuche unter Berücksichtigung der hier nicht beschriebenen zahlreichen Vorversuche muß als das beste Darstellungsverfahren des Diols die katalytische Reduktion des Dions mit Ni angesprochen werden, während zur Gewinnung des Monols die Hydrierung des Diketons mit Pt notwendig erscheint.

Bei allen Reduktionsverfahren konnten aus wasserlöslichem rohen Reduktionsprodukt (= 100 % gerechnet) rund 47 % des höher schmelzenden Diols und 40 % des niedriger schmelzenden Isomeren in schmelzpunktsreiner Form erhalten werden.

3. Phenylurethane
α) der stereoisomeren Pentala-diole-2,5 und β) des Pentalanols-2.

α) Pentala-diol-diphenylurethan-2,5. Urethan vom niedriger schmelzenden Isomeren.

0,28 g (2 MM) Diol (F. 77,8—78,5°) wurden mit 2 ccm reinem Xylol und 1 ccm Phenylcyanat zusammengebracht und im sorgfältig verschlossenen Reagenzglas im Wasserbad auf 65° erwärmt. Nach zunächst völliger Lösung erfolgte nach kurzer Zeit (15—20 Minuten) Kristallabscheidung. Nach einer Stunde wurde das Glas geöffnet und Xylol und überschüssiges

Phenylcyanat im Vakuum abdestilliert. Sobald der Cyanatgeruch nicht mehr feststellbar war, wurde das erstarrte Urethan in heißem Chloroform gelöst und filtriert. Beim Abkühlen schied sich das Urethan in kleinen Nadeln aus, die nach dem Absaugen und Trocknen unscharf bei 168—174° schmolzen. Ausbeute an Rohprodukt: 0,75 g (100 % d. Th.) Durch weiteres zweimaliges Umkristallisieren aus Xylol konnten schließlich 0,65 g Urethan erhalten werden, die den scharfen Schmelzpunkt von 175—176° zeigten.

N-Bestimmung: 5,372 mg Substanz gaben bei 24° und 760 mm Hg 0,3528 ccm N_2.

Für $C_{22}H_{24}O_4N_2$ (380) ber. N = 7,37 %
gef. = 7,55 %.

Urethan vom höher schmelzenden Isomeren.

0,28 g (2 MM) Diol (F. 84,5—85°) wurden in der gleichen Weise wie oben umgesetzt und ergaben 0,74 g Urethan, vom Schmelzpunkt 179—187°, der durch Umkristallisieren aus Chloroform, Methanol und Xylol auf 188—189° gebracht wurde, und sich durch weiteres Umkristallisieren nicht mehr änderte.

N-Bestimmung: 6,616 mg gaben bei 22° und 758 mm Hg 0,4302 ccm N_2.

Für $C_{22}H_{24}O_4N_2$ (380) ber. N. = 7,37 %
gef. = 7,51 %.

Die beiden isomeren Diole der Ni-Reduktion gaben also die entsprechenden isomeren Urethane. Diese erwiesen sich wiederum durch die Bestimmung des Mischschmelzpunktes mit den ebenfalls dargestellten isomeren Urethanen der von den Pt- und Natriumamalgamreduktionen her stammenden beiden Diolfraktionen identisch.

Aus den über ein größeres Intervall schmelzenden rohen Diolen (Isomerengemisch) wurden ebenfalls Phenylurethane erhalten, die nach einmaligem Umkristallisieren unscharfe Schmelzpunkte zeigten. Durch sehr häufiges verlustreiches Umkristallisieren aus Chloroform, Methanol und Xylol konnten schließlich wieder die beiden oben angegebenen isomeren Urethane erhalten werden. Aus den vereinigten Mutterlaugen kristallisierten noch 0,8 g eines zwischen 178—184° schmelzenden Produktes aus, dessen Schmelzpunkt nicht mehr, selbst durch 10-maliges Umkristallisieren aus den verschiedensten Lösungsmitteln, geändert werden konnte.

N-Bestimmung: 6,018 mg Substanz (F. 178—184°) gaben bei 22° und 762 mm Hg 0,3871 ccm N_2.

Für $C_{22}H_{24}O_4N_2$ (380) ber. N = 7,37 %
gef. = 7,46 %.

Da, wie schon in der Einleitung erwähnt, 3 raumisomere Formen des Diols möglich sind, könnte dieses bei 178—184° schmelzende Produkt eine — labile — der 3 Formen darstellen.

β) Pentalanol-2-phenylurethan.

0,13 g (1 MM) Pentalanol wurden mit 0,2 g Phenylcyanat in 1 ccm Xylol versetzt und in der gleichen Weise weiter verarbeitet, wie es für die Diol-urethane weiter vorn beschrieben wurde. Ausbeute an kristallisiertem Rohprodukt 0,24 g (= 100 % d. Th.) Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Chloroform und Xylol scharf bei 112—113°.

N-Bestimmung: 5,897 mg Substanz gaben bei 23° und 758 mm Hg 0,3058 ccm N_2.

Für $C_{15}H_{19}O_2N$ (245) ber. N = 5,71 %
gef. = 5,96 %.

4. Pentalen-Δ^5-ol-2 (Formel XXIV).

5,68 (40 MM) Pentala-diol-2,5 wurden in einem Destillationskölbchen mit 0,25 g kristallinischem Methionsäurechlorid [$CH_2(SO_2Cl)_2$] vermischt (Schroeter[11]) und im Vakuum (10 mm Hg) sehr langsam (1 Stunde) auf 70° — Schmelzen der Masse — erhitzt. Bei weiterer allmählicher Temperatursteigerung schäumte die Masse zwischen 70—80° unter Wasserabspaltung auf. In die beiden Vorlagen — die erste mit Eis, die zweite mit Kältemischung gekühlt — destillierte dann zwischen Kp_{10} 75—81° — Bad bis 120° — ein mit Wasser vermischtes farbloses Oel über, das in Aether aufgenommen und mit Wasser und Bikarbonatlösung geschüttelt wurde. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Aethers hinterblieben 4,0 g Oel (=81,2 % d. Th.). Bei wiederholter Destillation wurden 3,8 g Pentalen-ol, Kp_{10} 80—81°, als farblose, ölig viscose Flüssigkeit erhalten.

Bromtitration: 0,1285 g Substanz in 2 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst verbrauchten bei Eiskühlung 3,3 ccm einer 4,92 Vol./%ig. Brom-Tetrachlorkohlenstofflösung. Für die angewandte Menge Br-Verbrauch für $C_8H_{12}OF$ (124) ber. = 0,1656 g Br; gef. = 0,1624 g Br.

CH-Bestimmung: 4,172 mg Substanz gaben 11,807 mg CO_2 und 3,531 mg H_2O.

11) G. Schroeter, Anm. **418**, 203 (1918).

Für $C_8H_{12}O$ (124) ber. C = 77,42 %, H = 9,68 %
gef. = 77,19 %, = 9,47 %.

Phenylurethan des Pentalen-Δ^5-ol-2: 0,4 g Pentalenol wurden mit 0,4 g Phenyl-cyanat in 5 ccm Xylol gekocht. Nach 2 Stunden wurden das Xylol und das überschüssige Phenylcyanat im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus 85%igem Aethanol umkristallisiert, 0,5 g Phenylurethan (= 78,4 % d. Th.) F. = 118°.

C-H-Bestimmung: 0,1694 g Substanz gaben 0,4610 g CO_2 und 0,1085 g H_2O.

Für $C_{15}H_7O_2N$ (243) ber. C = 74,07 %, H = 6,99 %
gef. 74,22 %, = 7,17 %.

Refraktion und Dispersion des Pentalen-Δ^5-ol-2.

Spez. Gew. $d_4^{16,7} = 1,0343$; $d_4^{19,0} = 1,0325$; $d_4^{21,1} = 1,0305$.

$t = 21,1^0$; $n_\alpha = 1,49462$; $n_D = 1,49740$; $n_\beta = 1,50498$; $n_\gamma = 1,51579$.

Für $C_8H_{12}O$ (124)	M_α	M_D	M_β	M_γ	M_D-M_α	$M_\beta-M_\alpha$	$M_\gamma-M_\alpha$
ber.	35,62	35,80	36,24	36,64	0,18	0,62	1,02
gef.	35,07	35,23	35,69	36,33	0,16	0,62	1,26
EM	−0,55	−0,57	−0,55	−0,31	−0,02	0,00	+0,24
EΣ	−0,44	−0,46	−0,44	−0,25	−11%	0%	+24%

Diese und die folgenden Bestimmungen der Refraktion und Dispersion wurden von Herrn Dr. F. Stahl vorgenommen.

5. Pentalan-ol-2 (Formel XXV) durch katalytische Reduktion des Pentalen-Δ^5-ol-2 mit a) Nickelkatalysator und b) Platinkatalysator.

a) Mit Nickelkatalysator: 30 ccm trockener, frisch destillierter Isopropylalkohol wurden mit etwas durch Naftalin-Reduktion aktiviertem Nickelkatalysator versetzt und zunächst ohne Zusatz der zu reduzierenden Substanz in einem kupfernen Druckrohr im Schüttelapparat unter Wasserstoffdruck bis auf 140° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 5,0 g (40 MM) Pentalen-Δ^5-ol-2 in wenig Isopropylalkohol gelöst eingetragen und 8 Atm. Wasserstoff aufgedrückt. Bei 90° setzte der Wasserstoffverbrauch ein, der bei allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 140° nach 2 Stunden beendet war. Der nach dem Abkühlen durch Manometer-Ablesung gefundene Wasserstoffverbrauch entsprach der Theorie. Das Gemisch wurde vom Katalysator abfiltriert, mit wenig Aether nachgespült und schließlich bei niederer Temperatur im Vakuum

eingedampft. Nach dem Abdestillieren des Aethers und des Isopropanols hinterblieben 5,0 g eines farblosen Oeles, das durch Vakuumdestillation rektifiziert wurde; Kp_{15} 95—97° 4,9 g (= 97,8 % d. Th.). Spez. Gew. $d_4^{20} = 1{,}0096$.

Phenylurethan des Pentalanol-2: 0,13 g (1 MM) Pentalanol wurden mit 0,13 g Phenylcyanat in 2 ccm Xylol gelöst und 1 Stunde im Wasserbad auf 80° erhitzt. Nach dem Abkühlen schieden sich Kristalle aus, die sich beim Einengen vermehrten. Der nach dem Abdestillieren des Xylols und des überschüssigen Phenylcyanates hinterbleibende kristallinische Rückstand (0,24 g = 100 % d. Th.) wurde noch zweimal aus Xylol umkristallisiert (gut ausgebildete, flache Nadeln) und schmolz dann scharf bei 112—113°.

N-Bestimmung (n. Kjeldahl): 0,1788 g Substanz gaben 7,3 ccm 0,1 n Ammoniak.

Für $C_{15}H_{19}O_2N$ (245) ber. N = 5,71 %,
gef. = 5,72 %.

b) Mit Platinkatalysator: 0,43 g (3,5 MM) frisch destilliertes Pentalen-Δ^5-ol-2 wurden gelöst in 10 ccm Isopropanol mit 0,11 g PtO_2 2 Stunden bei Zimmertemperatur unter Wasserstoff in der oben beschriebenen Hydriervorrichtung (S. 37) geschüttelt. Nach der angegebenen Zeit waren 110 ccm Wasserstoff (t = 8°, B = 745 mm Hg) aufgenommen. Auf Normalbedingungen reduziert, entsprach dies einem Volumen von rd. 104 ccm. Unter Berücksichtigung des Wasserstoffverbrauches für die angewandte PtO_2-Menge entsprach die gefundene Wasserstoffaufnahme den theoretischen Verhältnissen. Bei der Aufarbeitung wurde in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, vorgegangen. Es ergaben sich hier 0,43 g (= 97,5 % d. Th.) Pentalan-ol-2, das bei Kp_{15} = 95—97° nochmals destilliert wurde. Auch hier zeigte das in der gleichen Weise wie oben dargestellte Phenylurethan denselben Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt wie das obige und wie das auf S. 40 aus der Reduktion des Pentala-dion-2,5 mit Pt-Katalysator erhaltene Produkt. Auch die Siedepunkte der auf den drei Wegen hergestellten Präparate von Pentalan-ol-2 waren die gleichen.

IV. Oxydation des Pentalanol-2 mit Chromsäure. Pentalan-on-2 (Formel XXVI).

5,04 g (40 MM) im Vakuum destilliertes Pentalan-ol-2 wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und unter Eiskühlung und starkem mechanischen Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 5,0 g

Chromsäure in 30 ccm Eisessig versetzt. Dauer des Eintropfens 10 Stunden. Nach weiterem 8-stündigen Stehen bei Zimmertemperatur war nahezu alles Chromtrioxyd verbraucht. Es wurde der Eisessig im Vakuum bei 30 vorsichtig abdestilliert, der Rückstand in 40 ccm 2 n-Schwefelsäure gelöst und 8mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Filtrieren der vereinigten Chloroformlösungen durch ein trockenes Filter und dem Trocknen mit Natriumsulfat, wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der hellgelbe, leicht bewegliche Rückstand im Vakuum destilliert. Von den 4,50 g Rohprodukt gingen bei 14 mm Hg und 95—97° 4,25 g (= 85,7 % d. Th.) Monoketon als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über.

C-H-Bestimmung: 4,187 mg Substanz gaben 11,871 mg CO_2 und 3,653 mg H_2O.

Für $C_8H_{12}O$ (124) ber. C = 77,42 %, H = 9,68 %,
gef. = 77,33 %, = 9,76 %.

Das Monoketon ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Methanol, Aethanol, Chloroform, sowie den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Es besitzt einen charakteristischen Geruch, der dem des Pentalanol-2 ähnelt, jedoch herber ist.

1. Pentalan-on-2-semikarbazon.

0,12 g (1 MM) Monoketon wurden in 1 ccm Wasser suspendiert und mit einer Lösung von 0,12 g (10%iger Ueberschuß) Semikarbazidhydrochlorid und 0,16 g (15%iger Ueberschuß) kristallisiertem Natriumacatet in 1 ccm Wasser versetzt und kräftig unter leichtem Erwärmen durchgerührt. Nach vollkommener Lösung setzte in kurzer Zeit Kristallabscheidung ein, die nach 1 Stunde vollständig war. Die nach gutem Kühlen und Waschen erhaltene Rohausbeute an Semikarbazon betrug 0,18 g (100 % d. Th. [F. 186—191°]). Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol, Schmelzpunkt konstant bei 190 bis 191° unter Zersetzung und Gasentwicklung.

N-Bestimmung: 7,251 mg gaben bei 24° und 258 mm Hg 1,450 ccm N_2.

Für $C_9H_{15}ON_3$ (181) ber. N = 23,20 %,
gef. = 22,93 %.

2. Cyclopentan-essigkarbonsäure-1,2 (Formel XVIII).

2,48 g (20 MM) im Vakuum destilliertes Pentalan-on-2 wurden in 25 ccm Wasser durch kräftiges Schütteln feinst

emulgiert und anschließend bei Zimmertemperatur bis zum jeweiligen Entfärben mit soviel n-$HMnO_4$ (1 n an H') versetzt, bis in einer filtrierten Probe eine schwache Rosafärbung bestehen blieb. (Die verwendete Uebermangansäure wurde kurz vorher durch Umsetzen von Bariumpermanganat mit der berechneten Menge Schwefelsäure dargestellt und durch Verdünnen mit Wasser auf einen Gehalt von 12 % $HMnO_4$ (= 1 n an H'_1 Lösungen begrenzt haltbar!) eingestellt. Der Gesamtverbrauch an Uebermangansäure betrug im vorliegenden Versuch 42,8 ccm, ber. für 20 MM Monoketon 40,0 ccm. Nach beendeter Oxydation wurde vom Braunstein abgesaugt und dieser gründlich mit Wasser gewaschen. Nach dem Einengen der vereinigten Filtrate im Vakuum auf 20 ccm wurden 2 ccm mit n-Lauge titriert. Der Verbrauch betrug, auf die Gesamtmenge umgerechnet, 43 ccm n-Lauge, lag also damit um 3 ccm höher als berechnet.

Durch Zugabe von Silbernitratlösung zur oben titrierten Lösung (2 ccm) wurde das Silbersalz der Säure als weißer Niederschlag gefällt. Ausbeute nach dem Trocknen: 0,71 g (85,5 % d. Th.). Von diesem durch Umfällung nochmals gereinigtem Silbersalz brauchten 0,1929 g (0,5 MM) 9,90 ccm 0,1 n-Rhodanidlösung.

Für $C_8H_{10}O_4Ag_2$ (385,76), ber. Ag = 55,93 %
gef. = 55,37 %.

Es erwies sich also das gefundene Silbersalz als das der gesuchten Cyclopentanessigkarbonsäure. Zu ihrer Darstellung aus dem Silbersalz wurde dieses (0,5 g) mit Wasser zu einem dünnen Brei verrührt und die berechnete Menge Salzsäure zugegeben. Nach dem Absaugen des Chlorsilbers wurde das Filtrat im Vakuum eingeengt, wobei die Säure auskristallisierte. Nach gutem Kühlen wurde abgesaugt und mit wenig kalter 25%iger Salzsäure nachgewaschen und schließlich aus dieser nochmals umkristallisiert. Schmelzpunkt nach dem Trocknen neben Aetzkali im Vakuumexsikkator scharf bei 92—93°. Ausbeute an reinem Produkt 0,16 g (72,7 % d. Th. ber. f. d. angew. Ag-Salz). 0,1153 g Substanz brauchten 13,40 ccm 0,1 n-Lauge.

Für $C_8H_{12}O_4$ (172) ber. 46,51 % NaOH
gef. 46,49 % NaOH.

Die restlichen 18 ccm der Originallösung (s. o.) wurden im Vakuum bis zur Trockne gebracht und der Rückstand aus wenig heißer 25%iger Salzsäure umkristallisiert. Ausbeute 2,15 g, Schmelzpunkt unscharf bei 85—89°. Durch weiteres zweimaliges Umkristallisieren aus der drei-

fachen Menge 25 %iger Salzsäure wurden schließlich 1,95 g (63,5 % d. Th.) vom scharfen Schmelzpunkt 92—93° erhalten. Mischschmelzpunkt mit der durch katalytische Reduktion der Cyclopentanonessigkarbonsäure erhaltenen Cyclopentanessigkarbonsäure (vgl. S. 36) ohne Depression, desgleichen auch mit der aus obigem Silbersalz erhaltenen Säure. Die Cyclopentanessigkarbonsäure ist in Wasser und fast allen organischen Lösungsmitteln leicht bis mittelschwer löslich. Aus ätherischer Lösung kann sie durch Zugabe von Petroläther leicht und gut gefällt werden. Am besten ließ sie sich aus 25%iger Salzsäure umkristallisieren.

CH-Bestimmung: 4,715 mg Substanz gaben 9,655 mg CO_2 und 2,916 mg H_2O.

Für $C_8H_{12}O_4$ (172) ber. C = 55,81 %, H = 6,98 %
gef. = 55,85 %, = 6,92 %.

V. Alkylierung und Arylierung des Pentala-dions-2,5.

1. 2,5-Dimethyl-pentala-diol-2,5 und 2,5-Dimethyl-pentala-diën-$\Delta^{1,4}$ oder $\Delta^{1,5}$

(Formeln: XXVII a und XXVIII a).

6,9 g (50 MM) Pentala-dion-2,5 gelöst in 500 ccm trockenem Aether wurden tropfenweise unter dauerndem Schütteln in eine mit Eis gekühlte Lösung von 16 g (112 MM) Jodmethyl und 2,8 g Magnesiumspänen in 60 ccm Aether gegeben, wobei sich die Mg-Verbindung als weißer voluminöser Niederschlag abschied. Nach beendetem Eintragen wurde die Mischung noch 2 Stunden unter Rückfluß in gelindem Sieden erhalten und anschließend mit Eis und 126 ccm 2 n-Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Abheben der ätherischen Schicht wurde noch 6mal ausgeäthert und die vereinigten Aetherlösungen mit Natriumbikarbonatlösung und Wasser gewaschen, filtriert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieben 7,0 g Oel (82,4 % d. Th.), das nach Kühlen und Anreiben zum größten Teil kristallinisch erstarrte. Ein Teil wurde aus der 4fachen Menge Wasser umkristallisiert (feine Nädelchen) und schmolz scharf bei 76—77°. Ein anderer Teil wurde aus der doppelten Menge Aether ebenfalls in Form feiner Nädelchen erhalten, die aber scharf bei 105,5—106° schmolzen. Beide Substanzen gaben, auf Dimethyl-pentala-diol berechnet, richtige Analysenwerte:

CH-Bestimmung: 4,193 mg Substanz (F. 76—77°) gaben 10,870 mg CO_2 und 3,965 mg H_2O.

Für $C_{10}H_{18}O_2$ (170) ber. C = 70,60 %, H = 10,60 %
gef. = 70,70 %, = 10,58 %.

CH-Bestimmung: 0,1482 g Substanz (F. 105,5—106°) gaben 0,3830 g CO_2 und 0,1422 g H_2O.

Für $C_{10}H_{18}O_2$ (170) ber. C = 70,60 %, H = 10,60 %
gef. = 70,48 %, = 10,73 %.

Es handelt sich also bei den beiden Fraktionen um raumisomere Formen des 2,5-Dimethyl-pentala-diols-2,5.

2,5-Dimethyl-pentala-diën-$\Delta^{1,4}$ oder $\Delta^{1,5}$
(Formel XXVIII a).

1,7 g (10 MM) kristallisiertes 2,5-Dimethyl-pentala-diol-2,5 wurden mit 6.8 ccm absoluter Ameisensäure einmal kurz aufgekocht, wobei sich ein gelbliches Oel abschied. Nach sofortigem Verdünnen mit Eis wurde die Mischung öfters ausgeäthert, die Aetherlösungen mit Wasser, Bikarbonatlösung und wieder Wasser gewaschen, filtriert und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieben 1,2 g gelbliches Oel, die im Vakuum (10 mm Hg) bei 57—59° als klare, farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit in die mit Kältemischung gekühlte Vorlage übergingen (1,05 g). Als Destillationsrückstand blieb eine braune, zähe Masse, die vermutlich ein Polymerisationsprodukt darstellen dürfte.

C-H-Bestimmung: 0,0832 g Substanz gaben 0,2728 g CO_2 und 0,0798 g H_2O.

Für $C_{10}H_{14}$ (134) ber. C = 89,55 %, H = 10,45 %
gef. = 89,42 %, = 10,73 %.

Spez. Gew. $d_4^{19,15}$ = 0,8904; $d_4^{20,4}$ = 0,8892.

$t = 19,15^0$ $n_\alpha = 1,48311$; $n_D = 1,48626$; $n_\beta = 1,49660$; $n_\gamma = 1,50578$.

Ber. für	M_α	M_D	M_β	M_γ	M_D-M_α	M_β-M_α	M_γ-M_α
$C_{10}H_{14}$ (134)	42,79	43,04	43,64	44,16	0,25	0,85	1,37
gef.	42,99	43,23	44,01	44,69	0,24	1,02	1,70
EM	+0,20	+0,19	+0,37	+0,53	—0,01	+0,17	+0,33
EΣ	+0,15	+0,14	+0,20	+0,40	—4%	+20%	+24%

2. 2,5-Diäthyl-pentala-diol-2,5
und 2,5-Diäthyl-pentala-diën-$\Delta^{1,4}$ oder $\Delta^{1,5}$
(Formeln: XXVII b und XXVIII b).

0,68 g (5 MM) Pentaladion-2,5 gelöst in 50 ccm trockenem Aether wurden zu einer gekühlten Lösung von 1,4 g Bromäthyl und 0,3 g Magnesiumspänen in 7 ccm Aether gegeben, wobei sofort ein weißer Niederschlag auftrat. Nach einstündigem Sieden auf dem Wasserbad wurde gut mit Eis gekühlt und die Magnesiumverbindung mit Eis und 14 ccm 2 n-Schwefel-

säure zersetzt. Nach dem Abheben der ätherischen Lösung wurde noch 5mal mit Aether ausgeschüttelt, die vereinigten Aetherlösungen mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und der Aether abdestilliert. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels ölig kristallin verbleibende Rückstand (0,82 g = 82,8 % d. Th.) wurde aus der 80-fachen Menge Wasser unter Zusatz von etwas Aethanol umkristallisiert und schmolz nach dem Trocknen bei 121,5—122 °.

C-H-Bestimmung: 0,1685 g Substanz gaben 0,4500 g CO_2 und 0,1738 g H_2O.

Für $C_{12}H_{22}O_2$ (198) ber. C = 72,72 %, H = 11,11 %
gef. = 72,84 %, = 11,54 %.

2,5-Diäthyl-pentala-diën-$\Delta^{1,4}$ oder $\Delta^{1,5}$.
(Formel XXVIII b).

0,6 g (rd. 3 MM) kristallisiertes 2,5-Diäthyl-pentala-diol-2,5 wurden mit 2,4 ccm 100%iger Ameisensäure gelöst und kurz zum Sieden erhitzt, wobei sich das bildende Diën als Oel abschied. Nach dem Verdünnen der Ameisensäure mit Eis wurde ausgeäthert, die Aetherlösung mit Wasser und Bikarbonatlösung gewaschen, filtriert, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und schließlich der Aether abdestilliert. Der klare gelbliche Rückstand (0,4 g = 86,4 % d. Th.) wurde destilliert, wobei das Diäthylpentaladiën bei 10 mm Druck zwischen 85—86° als farbloses, leicht bewegliches Oel überging (0,35 g).

C-H-Bestimmung: 3,987 mg Substanz gaben 12,956 mg CO_2 und 4,023 mg H_2O.

Für $C_{12}H_{18}$ (162) ber. C = 88,89 %, H = 11,12 %
gef. = 88,63 %, = 11,29 %.

Für die Refraktions- und Dispersionsbestimmung wurde das 2,5 Diäthyl-pentala-diën nochmals destilliert.

Spez. Gew. $d_4^{19,3} = 0,9044$; $d_4^{19,6} = 0,9041$

$t = 19,3^0$ $n_\alpha = 1,48330$; $n_D = 1,48626$; $n_\beta = 1,49622$; $n_\gamma = 1,51508$.

Ber. für	M_α	M_D	M_β	M_γ	M_D-M_α	M_β-M_α	M_γ-M_α
$C_{12}H_{18}$ (162)	51,99	52,28	52,97	53,59	0,29	0,98	1,60
gef.	51,19	51.45	52,35	53,13	0,26	1,16	1,94
EM	—0,80	—0,83	—0,62	—0,46	—0,03	+0,18	+0,34
EΣ	—0,49	—0,51	—0,38	—0,28	—13%	+18%	+21%

3. 2,5-Diphenyl-pentala-diol-2,5 und 2,5-Diphenyl-pentala-diën-$\Delta^{1,4}$ oder $\Delta^{1,5}$
(Formeln: XXVII c und XXVIII c).

0,55 g (4 MM) Pentala-dion-2,5 gelöst in 35 ccm trockenem Aether wurden zu einer gekühlten Lösung aus 1,6 g (10 MM) Brombenzol und 0,25 g Magnesiumspänen in 8 ccm Aether gegeben, wobei nach kurzer Zeit ein zäher weißer Niederschlag entstand. Nach 2-stündigem gelinden Sieden auf dem Wasserbad wurde die gekühlte Lösung mit Eis und 10 ccm 2 n-Schwefelsäure zersetzt und die ätherische Schicht abgetrennt. Nach zweimaligem Ausäthern der schwefelsauren Lösung wurden die vereinigten Aetherlösungen mit wenig Wasser gewaschen, filtriert und auf dem Wasserbad, zuletzt im Vakuum, zur Trockne gebracht. Der kristallinische Aetherrückstand (1 g = 85 % d. Th.) wurde aus der 4-fachen Menge Aethanol umkristillisiert, wobei er in glänzenden, prismatischen Blättchen herauskam, die Kristallalkohol enthielten, der bei 100 ° im Vakuum leicht und vollständig abgegeben wurde. Auch durch vorsichtiges Umkristallisieren aus Eisessig konnte der Kristallalkohol entfernt werden. Beim Trocknen verloren die Kristalle ihren Oberflächenglanz und stellten nach der Entfernung des Kristallalkohols reines 2,5-Diphenyl-pentala-diol-2,5 (F. 148—149°) dar.

Die C-H-Bestimmung des Kristalläthanol enthaltenden Körpers ergab folgende Werte: 0,1760 g Substanz gaben 0,5006 g CO_2 und 0,1349 g H_2O.

Für $C_{20}H_{22}O_2 \cdot C_2H_5OH$ (340) ber. C = 77,65 %, H = 8,24 %
gef. = 77,57 %, = 8,57 %.

Der Körper kristallisiert also mit einem Mol Aethanol.

C-H-Bestimmung des kristallalkoholfreien Körpers: 0,1318 g Substanz gaben 0,3944 g CO_2 und 0,0920 g H_2O.

Für $C_{20}H_{22}O_2$ (294) ber. C = 81,63 %, H = 7,48 %
gef. = 81,61 %, = 7,80 %.

2,5-Diphenyl-pentala-diën-$\Delta^{1,4}$ oder $\Delta^{1,5}$ (Formel XXVIII c).

0,34 g (1 MM) kristall-äthanolhaltiges 2,5-Diphenyl-pentala-diol-2,5 wurden kurze Zeit mit 1 ccm Eisessig erwärmt und einige Zeit gekocht, wobei sich das 2,5-Diphenyl-pentala-diën noch während des Abkühlens kristallinisch abschied und nach Kühlen abgesaugt werden konnte. Nach dem Waschen und Trocknen: 0,24 g (= 93 % d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus der 3-fachen Menge Aethanol feine Nadeln vom Schmelzpunkt 112—112,5°.

C-H-Bestimmung: 0,1024 g Substanz gaben 0,3493 g CO_2 und 0,0654 g H_2O.

Für $C_{20}H_{18}$ (258) ber. C = 93,03 %, H = 6,97 %
gef. = 93,03 %, = 7,17 %.

VI. Ketonreaktionen des Pentala-dions-2,5.

a) Pentala-dion-2,5-disemikarbazon.

0,14 g (1 MM) Dion wurden in 1,0 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0,24 g (10%iger Ueberschuß) Semikarbazidchlorhydrat und 0,32 g (15%iger Ueberschuß) kristallisiertem Natriumacetat in 1,5 ccm Wasser versetzt. Nach Reiben und leichtem Erwärmen trat alsbald die Abscheidung des Semikarbazons in Form feiner Nädelchen ein (0,29 g), die nach dem Abkühlen scharf abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Ausbeute nach einmaligem Umkristallisieren aus der 40-fachen Menge Eisessig unter späterem Zusatz von Methanol 0,24 g sehr kleine Prismen (95,3 % d. Th.). Zers.-Punkt (ohne vorheriges Schmelzen): 253°.

N-Bestimmung: 5,054 mg Substanz gaben bei 11° und 778 mm Hg 1,373 ccm N_2.

Für $C_{10}H_{16}O_2N_6$ (252) ber. N = 33,33 %
gef. = 33,43 %.

b) Pentala-dion-2,5-diphenylhydrazon.

0,14 g (1 MM) Dion wurden in 1 ccm Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 0,24 g (10%iger Ueberschuß) Phenylhydrazin in 1 ccm Eisessig versetzt und das sofort ausfallende Phenylhydrazon noch fünf Minuten im Wasserbad auf 70° erwärmt. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Eisessigs im Vakuum wurde der gelbliche, schmierig kristalline Rückstand in Eisessig gelöst und abgekühlt, wobei sich das Dihydrazon in Form gelblich-bräunlicher Blättchen abschied. Nach dem Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Methanol verblieben 0,30 g Phenylhydrazon, die aus der 40-fachen Menge Eisessig und späterem Methanol-Zusatz nochmals umkristallisiert bei 205° unter Dunkelfärbung schmolzen. Ausbeute an schmelzpunktsreiner Substanz 0,27 g (84,9 % d. Th.).

N-Bestimmung: 6,078 mg Substanz gaben bei 12° und 777 mm Hg 0,8663 ccm N_2.

Für $C_{20}H_{22}N_4$ (318) ber. N = 17,61 %
gef. = 17,45 %.

c) Pentala-dion-2,5-dioxim.

0,28 g (2 MM) Dion wurden in 1 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0,30 g (10 %iger Ueberschuß) Hydroxylaminchlorhydrat und 0,64 g (15%iger Ueberschuß) kristallisier-

tem Natriumacetat in 1,5 ccm Wasser versetzt. Kurz nach dem Zusammengeben begann schon in der Kälte die Ausscheidung des Dioxims, die durch gelindes Erwärmen im Wasserbad beschleunigt und vervollständigt wurde. Nach dem Abkühlen wurden die feinen Nädelchen abgesaugt und mit viel kaltem Wasser und wenig Methanol gewaschen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus der 12-fachen Menge Aethanol ergaben sich 0,32 g (95,2 % d. Th.) Dioxim vom scharfen Schmelzpunkt 165°.

N-Bestimmung: 6,235 mg Substanz gaben bei 10° und 778 mm Hg 0,830 ccm N_2.

Für $C_8H_{12}O_2N_2$ (168) ber. N = 16,67 %
gef. = 16,44 %.

$TiCl_3$-Bestimmung: 0,2762 g Substanz brauchten zur Reduktion eine 0,3700 g $Fe^{\cdots}$ entsprechende Menge $TiCl_3$.

Für $C_8H_{12}O_2N_2$ (168) ber. NOH = 36,90 %
gef. = 37,18 %.

2. Pentala-dion-monohydrazon (Formel XXXIII und XXXIV).

1,38 g (10 MM) Dion in Substanz wurden mit der für eine Ketogruppe berechneten Menge von 5,7 ccm einer 8,85%igen Hydrazinhydratlösung (titriert und ber. auf $NH_2—NH_2 \cdot H_2O$) versetzt und durch Verreiben zur klaren vollständigen Lösung gebracht. Bei dem Erwärmen im Wasserbad auf 55—60° erstarrte die Lösung ohne äußeres Zutun nach etwa 30 Minuten zu einem weißen steifen Brei, der nach einer weiteren halben Stunde abgesaugt und mit viel Wasser und etwas Methanol gewaschen wurde. Ausbeute nach dem Trocknen: 1,50 g (98,7 % d. Th.).

Das ursprünglich rein weiße Pulver färbte sich beim Aufbewahren im Vakuumexsikkator unter Lichtabschluß im Verlaufe von mehreren Wochen über anfänglich hellgelb nach einem tiefen Gelb, ohne daß sich die Zusammensetzung änderte. Die Substanz war unter Gelbfärbung löslich in verdünnten Mineralsäuren, sowie in Eisessig und Ameisensäure; sie konnte auch in Chloroform in Lösung gebracht werden, doch ließ sie sich aus keinem der genannten Lösungsmittel umkristallisieren. Unlöslich war der Körper in Wasser, Methanol, Aethanol, Isopropanol, Aceton, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes zeigte die Substanz ab 120° eine allmählich über Gelb nach schließlich kakaobraun (160°) erfolgende Farbänderung, ohne daß z. B. Wasser-

abspaltung oder Zersetzungserscheinungen beobachtet werden konnten. Sintern wurde ab 155° bemerkt; die Substanz zersetzte sich schließlich, ohne vorher geschmolzen zu sein, bei 180°.

Infolge eines mangelnden Kristallisationsmittels konnte der Körper nicht analysenrein erhalten werden:

N-Bestimmung: 6,309 mg Substanz gaben bei 23° und 755 mm Hg 0,973 ccm N_2.

Für $C_8H_{12}ON_2$ (152) (monomolekular) oder
$C_{16}H_{24}O_2N_4$ (304) (dimolekular)

ber. N = 18,42 %
gef. = 17,67 %.

Die geschilderte Kondensation konnte durch Zugabe von 1—2 Tropfen Essigsäure zu obigem Ansatz sofort erreicht werden, ohne daß sich dabei die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Kondensationsproduktes geändert hätten. Da die N-Bestimmung keinen sicheren Aufschluß über die Zusammensetzung gab, wurde versucht, ein zur Analyse geeignetes Derivat darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde das Monohydrazon mit Piperonal kondensiert.

Pentala-dion-monopiperonalidenhydrazon.

0,15 g (1 MM) frisch dargestelltes Dion-monohydrazon wurden unter kräftigem Digerieren mit 0,15 g (1 MM) Piperonal und soviel Eisessig zusammengebracht, daß die Substanzen bei leichtem Erwärmen gerade gelöst wurden. Bei weiterem Reiben und beim Abkühlen schied sich die Piperonalidenverbindung alsbald kristallin in Form kleiner gelblicher Nadeln ab, die nach guter Kühlung abgesaugt und mit wenig Chloroform gewaschen wurden. Ausbeute: 0,27 g (95,1 % d. Th.) Schmelzpunkt nach einmaligem Umkristallisieren aus Chloroform: 201,5—202,5 °.

N-Bestimmung: 5,125 mg Substanz gaben bei 21° und 758 mm Hg 0,441 ccm N_2.

Für $C_{16}H_{16}O_3N_2$ (284) ber. N = 9,86 %
gef. = 9,96 %.

3. Pentala-dion-2,5-dihydrazon.

1,38 g (10 MM) Dion in Substanz wurden mit der für beide Ketogruppen berechneten Menge und einem 10%igen Ueberschuß, zusammen mit 12,5 ccm der 8,85%igen titrierten Hydrazinhydratlösung versetzt und zwei Stunden auf dem Wasserbad bei 70° erwärmt. Da im Gegensatz zur oben beschriebenen Darstellung des Monohydrazons nach dieser Zeit

noch keine Ausscheidung erfolgt war, wurde die klare Lösung im Vakuum zur Trockne gebracht und der sich kristallinisch abscheidende Rückstand aus der doppelten Menge Methanol umkristallisiert. Schmelzpunkt unscharf zwischen 138 bis 145°, der sich auch bei weiterem Umkristallisieren nicht verbesserte.

N-Bestimmung: 4,540 mg Substanz gaben bei 23° und 755 mm Hg 1,323 ccm N_2.

Für $C_8H_{14}N_4$ (166) ber. N = 33,73 %
gef. 33,38 %.

Beim Versuch, die Bildung des Dihydrazons in der gleichen Weise wie die des Monohydrazons durch die Zugabe von wenig verdünnter Essigsäure zu beschleunigen, entstand zwar auch bei der Säurezugabe alsbald ein Niederschlag, der sich jedoch nach seinem Verhalten als Monohydrazon erwies, obwohl zur Bildung des Dihydrazons genügende Mengen Hydrazin anwesend waren.

Pentala-dion-2,5-dipiperonaliden-dihydrazon.

0,17 g (rd. 10 MM) Pentala-dion-dihydrazon wurden in einer Lösung von 0,33 g (10%iger Ueberschuß) Piperonal in 2 ccm Methanol heiß gelöst. Unter gründlichem Reiben schied sich nach etwa 10 Minuten noch in der Wärme die gelbgefärbte Dipiperonalidenverbindung in Form derber kurzer Nadeln ab, die abgesaugt und getrocknet eine Rohausbeute von 0,42 g (rd. 94 % d. Th.) ergaben (Schmelzpunkt: 179—184°). Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol Schmelzpunkt scharf bei 185,5—186°. Das Produkt ist löslich in Methanol, Aethanol; unter Dunkelfärbung in Eisessig. Schwer löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, unlöslich in Wasser.

N-Bestimmung: 6,038 mg Substanz gaben bei 21° und 756 mm Hg 0, 713 ccm N_2.

Für $C_{24}H_{22}O_4N_4$ (430) ber. N = 13,02 %
gef. = 13,64 %.

4. Pentala-dion-bisulfitverbindung.

13,8 g (100 MM) feingepulvertes Dion wurden bei Zimmertemperatur langsam unter ständigem Umrühren mit 68 ccm einer kurz zuvor hergestellten und titrierten wässerigen 45,76%igen Natriumbisulfitlösung übergossen, wobei sich sofort die Bisulfitverbindung unter Erwärmung als steifer Brei fast quantitativ abschied. Nach einer Stunde wurde diese, ohne zu filtrieren, durch Behandlung mit Cyankalium in das Oxynitril überführt.

VII. Dioxydikarbonsäuren des Pentalans.

1. 2,5-Dioxy-pentalan-dikarbonsäure-nitril-2,5 (Formel XXXI).

Zur Ueberführung in das Oxynitril wurde die oben beschriebene Bisulfitverbindung aus 13,8 g Pentaladion mit der der angewandten Menge Bisulfitlösung entsprechenden Menge und einem Ueberschuß von 5%, zusammen 20,4 g, Cyankalium in konzentrierter wässriger Lösung versetzt und durch kräftiges gründliches Umrühren für eine sehr gute Mischung gesorgt. Sofort nach dem Einbringen des Cyankaliums schied sich das Oxynitril als dickes farbloses Oel an der Oberfläche ab und konnte in der Hauptmenge direkt abdekantiert werden, während der Rest durch mehrmaliges Ausäthern gewonnen wurde. Die mit dem Hauptanteil vereinigten Aetherlösungen wurden filtriert, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb das Oxynitril als dickes, farbloses, beim Reiben und Abkühlen erstarrendes Oel in einer Ausbeute von 18,4 g (95,8 % d. Th.). Der Körper ist in Methanol und Aethanol, sowie in Aether und Aceton leicht löslich, in den anderen organischen Lösungsmitteln schwer und in Wasser gar nicht löslich. Aus Methanol ließ sich das Oxynitril umkristallisieren, doch blieben die Kristalle schmierig, so daß der Schmelzpunkt nicht ermittelt werden konnte.

Die weitere Verarbeitung des Oxynitrils, die meist sofort vorgenommen wurde, erfolgte nach zwei Richtungen: 1. Verseifung zur Oxysäure und 2. Ueberführung in Aminonitril und von da durch Verseifung zur Aminosäure.

2. 2,5-Dioxy-pentalan-dikarbonsäure-2,5 (Formel XXXII).

7,68 g (40 MM) festes Oxynitril wurden mit einer Mischung von 10 ccm rauchender und 20 ccm 25%iger Salzsäure versetzt und 6 Stunden im Oelbad unter Rückflußkühlung im leichten Sieden gehalten. Nach zwei Stunden schon wurde die Abscheidung von Kristallen beobachtet, die bis zum Ende der Verseifung so zunahm, daß nach dem Abkühlen auf 40° das Ganze zu einem Brei erstarrt war. Nach dem Abdestillieren der überschüssigen Salzsäure im Vakuum wurde der bräunliche Rückstand in heißem Wasser gelöst und zur Entfärbung mit etwas Tierkohle behandelt. Beim Abkühlen schied sich die Säure in Form kleiner kurzer Nadeln aus, die nach Kühlen abgesaugt wurden. Die wässerigen Mutterlaugen wurden noch-

mals weitgehend im Vakuum eingeengt und der nach dem Abkühlen sich ausscheidende Kristallbrei scharf abgesaugt und solange mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat halogenfrei war. Ausbeute an Dioxydikarbonsäure 3,22 g. Der Rest der Säure wurde in weiter unten beschriebener Weise über das schwer lösliche Kupfersalz gewonnen.

Schmelzpunkt unscharf bei 162—183°. Nach Umkristallisieren aus Wasser und 25%iger Salzsäure F. 174—190°, Ausbeute: 2,74 g.

Titration der Säure vom F. 174—190°:

0,2026 g Substanz brauchten 17,50 ccm 0,1 n-Lauge.

Für $C_{10}H_{14}O_6$ (230) ber. = 34,78 % NaOH

gef. = 34,56 % NaOH.

Von dem aus der obigen titrierten Lösung in quantitativer Ausbeute dargestelltem Silbersalz brauchten 0,1923 g 8,60 ccm 0,1 n-Rhodanidlösung.

Für $C_{10}H_{12}O_6Ag_2$ (443,76) ber. Ag = 48,62 %

gef. = 48,25 %.

Aus dem Rest des Silbersalzes (rd. 0,18) g wurde durch Behandeln mit Salzsäure die freie Dioxydikarbonsäure, allerdings nur in einer Ausbeute von 60 mg, erhalten. Sie schmolz aus Wasser und Essigester umkristallisiert, unscharf zwischen 175—191°.

Sämtliche gesammelten Mutterlaugen wurden vereinigt und im Vakuum vorsichtig bis zur Trockne gebracht. Die im Vakuumexsikkator neben Aetzkali getrockneten Rückstände wurden sodann mit 2 n-Lauge neutralisiert, wozu 22,6 ccm benötigt wurden. Auf Dioxydikarbonsäure umgerechnet, entsprach dies einem Betrag von 5,2 g dieser Säure. Zur Ueberführung in das schwer lösliche Kupfersalz wurde die neutrale Lösung mit einer konzentrierten Lösung von 6,2 g kristallisiertem Kupfersulfat (10 % Ueberschuß über die nach der Titration berechneten Menge) versetzt und das sofort ausfallende, hellblaue, voluminöse Kupfersalz auf einer breiten Nutsche scharf abgesaugt und mit Wasser solange gewaschen, bis das klare Filtrat keine Halogen- und SO''_4-Reaktion mehr gab. Nach dem Trocknen Ausbeute an Kupfersalz: 7,26 g, von dem zur näheren Untersuchung eine kleine Menge umgefällt wurde.
0,1974 g gaben nach 4 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° 0,0214 g Wasser ab, was einem Kristallwassergehalt von 2 H_2O entspricht.

0,1760 g des wasserfreien Cu-Salzes verbrauchten bei der jodometrischen Cu-Bestimmung 6,0 ccm 0,1 n-Thiosulfatlösung.

Für $C_{12}H_{12}O_6Cu$ (291,57) ber. Cu = 21,80 %
gef. = 21,67 %.

Die Hauptmenge des Kupfersalzes — 7,0 g — wurde in der zur vollständigen Lösung nötigen Menge 2 n-Salzsäure warm gelöst und zur Fällung des Cu mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach dem Abfiltrieren des Schwefelkupfers wurde die salzsaure Lösung bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt und der Kristallbrei nach Kühlen in einer Kältemischung abgesaugt. Ausbeute: 3,70 g. Aus den Mutterlaugen wurden noch 0,75 g erhalten; die Gesamtausbeute an Dioxy-pentalan-dikarbonsäure betrug also rd. 7,5 g (76,4 % d. Th.). Der aus dem Cu-Salz erhaltene Teil gab gleichfalls den richtigen Titer: 0,1150 g Substanz brauchten 9,95 ccm 0,1 n-Lauge.
Lauge.

Für $C_{10}H_{14}O_6$ (230) ber. 34,78 % NaOH
gef. 34,61 % NaOH.

Trotz der relativ scharfen Analysen zeigte die Säure keinen einheitlichen Schmelzpunkt (174—191°). Es wurden deshalb die von der Theorie geforderten Raum-Isomeren zu trennen versucht, was schließlich auch durch sehr häufiges Umkristallisieren aus Wasser, 25%iger Salzsäure und Essigester gelang. Es wurden von den drei möglichen Isomeren 2 Säuren gefunden, von denen die eine den scharfen Schmelzpunkt 186 bis 187° zeigte, während die andere bei 195—198° schmolz; beide Säuren begannen sich kurz oberhalb ihrer Schmelzpunkte unter Gasentwicklung zu zersetzen.

CH-Bestimmung der bei 186—187° schmelzenden Säure: 4,122 mg Substanz gaben 7,868 mg CO_2 und 2,208 mg H_2O.

Für $C_{10}H_{14}O_6$ (230) ber. C = 52,17 %, ber. H = 6,09 %
gef. = 52,06 %, gef. = 5,99 %.

CH-Bestimmung der bei 195—198° schmelzenden Säure: 4,441 mg Substanz gaben 8,464 mg CO_2 und 2,470 mg H_2O.

Für $C_{10}H_{14}O_6$ (230) ber. C = 52,17 %, ber. H = 6,09 %
gef. = 51,98 %, gef. = 6,22 %.

Die Dioxydikarbonsäuren sind in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich; schwer löslich sind sie in kaltem Wasser und in 25%iger Salzsäure. Sie geben neben schwer löslichen Silber- und Kupfersalzen auch in Wasser unlösliche Bleisalze.

2,5-Dioxy-pentalan-dikarbonsäure-dimethylester-2,5.

2,3 g (10 MM) Dioxydikarbonsäure wurden in 25 ccm Methanol gelöst und mit 10 ccm einer frisch bereiteten und titrier-

ten 27%igen salzsauren Methanollösung versetzt, so daß die Gesamtkoncentration der Mischung etwa 8 % Salzsäure betrug. Nach 6-stündigem Kochen am Rückflußkühler wurde vom überschüssigen Methanol und der Salzsäure abdestilliert und der mit Kristallen durchsetzte ölige Rückstand neben Aetzkali im Vakuumexsikkator getrocknet. Durch vorsichtiges Umkristallisieren aus Essigester wurden schließlich 1,8 g (69,7 % d. Th.) Ester vom Schmelzpunkt 92—94° erhalten. Der Ester war wasserlöslich und löste sich weiterhin in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Bei der Methoxylbestimmung (n. Zeisel) gaben 0,1836 g Ester 0,3326 g AgJ.

Für $C_{12}H_{18}O_6$ (258) ber. OCH_3 = 24,03 %
gef. = 23,93 %.

Da diese Darstellung unbefriedigend erschien, wurde die Gewinnung des Esters durch Umsetzung des Silbersalzes der Dioxydikarbonsäure mit Jodmethyl unternommen.

4,4 g (10 MM) gut getrocknetes Silbersalz wurden in 10 ccm frisch destilliertem Chloroform suspendiert und mit 5,6 g (100 %iger Ueberschuß) Jodmethyl 4 Stunden unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Absaugen und Waschen des gebildeten Jodsilbers mit Chloroform wurden das überschüssige Jodmethyl und Chloroform abdestilliert und der mit Kristallen durchsetzte Ester (2,4 g = 93 % d. Th.) dreimal aus Methanol umkristallisiert. Da aber der Schmelzpunkt noch recht unscharf war, wurde noch viermal aus Essigester umkristallisiert, wodurch schließlich 2 Fraktionen erhalten werden konnten, von denen die eine — 1,0 g — schwer, die andere — 0,6 g — leichter in Essigester löslich war. Erstere schmolz bei 151 bis 153°, letztere bei 92—94°, erwies sich also — da der Mischschmelzpunkt keine Depression zeigte — als identisch mit dem durch die Veresterung der Dioxydikarbonsäure mit methanolischer Salzsäure erhaltenem Produkt.

Bei der Methoxylbestimmung (n. Zeisel) des bei 151 bis 153° schmelzenden Esters gaben 0,1602 g Substanz 0,2889 g AgJ.

Für $C_{12}H_{18}O_6$ (258) ber. OCH_3 = 24,03 %
gef. = 23,83 %.

Bei der quantitativ verlaufenden Verseifung der beiden isomeren Ester konnten über die Silbersalze die entsprechenden Säuren, aus dem Ester F. 151—153° die Säure F. 195—198°, aus dem Ester F. 92—94° die Säure F. 186—187°, erhalten werden.

VIII. Diamino-dikarbonsäuren des Pentalans.

1. 2,5-Diamino-pentalan-dikarbonsäure-nitril-2,5 (Formel XXXIII).

7,68 g (40 MM) kristallinisches 2,5-Dioxy-pentalan-2,5-dikarbonsäurenitril wurden in ein langes Bombenrohr gegeben und unter Kühlung mit flüssiger Luft Ammoniak eingeleitet, bis das gefrierende Gas etwa das doppelte Volumen des Oxynitrils ausmachte. Nach dem Zuschmelzen des Rohres wurde dieses 56 Stunden lang an einem kühlen Raum unter guter Sicherung aufbewahrt. Gelegentliche Besichtigungen zeigten, daß sich schon nach etwa 30 Stunden aus der ursprünglich klaren Lösung des Oxynitrils in dem wegen des hohen Druckes flüssig bleibenden Ammoniak allmählich leicht gelbliche Kristalle abschieden, die sich im Laufe der folgenden Stunden stark vermehrten. Unter äußerer Kühlung mit einer wirksamen Eis-Kochsalzmischung wurde nach der angegebenen Zeit das Rohr vorsichtig aufgeschmolzen und nach dem Abblasen des Ammoniaks die Reste des NH_3 und das Reaktionswasser durch Vakuumdestillation entfernt. Ausbeute an rohem Diamino-dinitril 7,60 g (100 % d. Th.).

Ein kleiner Teil der ausgeschiedenen Kristalle wurde einmal aus Methanol umkristallisiert und mit Aether gewaschen, Schmelzpunkt 128° unter Zersetzung.

N-Bestimmung: 4,523 mg gaben bei 23° und 758 mm Hg 1,1503 ccm N_2.

Für $C_{10}H_{14}N_4$ (190) ber. N = 29,47 %
gef. = 29,25 %.

Das Diamino-dinitril ist leicht löslich in Wasser, Methanol, Aethanol, Essigsäureanhydrid, Eisessig. Unlöslich in Aether, Aceton, Dioxan.

2. 2,5-Diamino-pentalan-dikarbonsäure-2,5-chlorhydrat.

7,60 g (40 MM) Diamino-dinitril wurden mit einer Mischung von 10 ccm rauchender und 30 ccm 25 %iger Salzsäure 8 Stunden lang im Oelbad unter Rückflußkühlung verseift. Aus der ursprünglich klaren Lösung schieden sich nach etwa 3 Stunden weiße, seidig glänzende Kristalle ab, die sich gegen Ende der Hydrolyse stark vermehrten. Nach Zusatz von wenig 25 %iger Salzsäure wurde der Kristallbrei scharf abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen resultierten 8,6 g Gemisch von Aminosäurechlorhydrat und Ammoniumchlorid. Das gesamte, bräunlich gefärbte

Filtrat wurde zur Klärung mit wenig Tierkohle behandelt, im Vakuum zur Trockne gebracht und ebenfalls im Vakuumexsikkator neben Aetzkali getrocknet: 4,8 g Gemisch von Aminosäurechlorhydrat und Ammoniumchlorid. Gesamtausbeute an Gemisch: 13,4 g (94,2 % d. Th.).

2,5-Diamino-pentalan-dikarbonsäure-2,5 (Formel XXXIV).

Zur Gewinnung der freien Aminosäure wurden die 13,4 g Gemisch in der eben nötigen Menge Wasser bei Zimmertemperatur gelöst und mit 16 g kristallisiertem Natriumacetat in Substanz versetzt. Nach dem Absaugen und gründlichem Waschen mit Wasser verblieben 7,6 g (83,3 % d. Th. ber. a. d. angew. Menge Nitril) 2,5-Diaminopentalan-2,5-dikarbonsäure als weißes unlösliches Pulver. Aufarbeitung der Mutterlauge zur Gewinnung möglicher wasserlöslicher isomerer Aminosäure s. S. 66.

Zersetzungspunkt der oben erhaltenen Aminosäure unscharf bei 205°. Die Aminosäure ist in Säuren unter Salzbildung und in Alkalien löslich, sonst unlöslich.

N-Bestimmung: 6,919 mg Substanz gaben bei 24° und 760 mm Hg 0,687 ccm N_2.

Für $C_{10}H_{16}O_4N_2$ (228) ber. N = 12,28 %
gef. = 11,41 %.

Die Titration der freien Aminosäure auf Formolzusatz oder nach Zugabe von Alkohol gab keine scharfen Werte.

Um zu analysenreinen, kristallisierbaren Produkten zu gelangen und um möglicherweise auch die hier bestehenden Raum-Isomeren zu trennen, wurden einige Derivate der Diamino-dikarbonsäure dargestellt.

3. 2,5-Diamino-pentalan-dikarbonsäure-dimethylester-2,5-chlorhydrat.

2,28 g (10 MM) Aminosäure wurden in 25 ccm Methanol suspendiert und 30 ccm einer frisch zuvor bereiteten und titrierten 16,8 %igen methanolischen Salzsäure hinzugefügt, wobei völlige Lösung unter Chlorhydratbildung eintrat. Nach 4-stündigem Kochen unter Rückflußkühlung wurden Methanol, Salzsäure und Reaktionswasser im Vakuum abdestilliert und der feste Rückstand einmal aus viel Aethanol umkristallisiert. Ausbeute an Esterchlorhydrat: 2,90 g (88,1 % d. Th.). Das Produkt ist leicht löslich in Wasser und Methanol, schwer löslich in Aethanol, unlöslich in Aether, Aceton und Benzol.

Bei der Analyse verbrauchten 0,3842 g Esterchlorhydrat bei Zimmertemperatur 23,5 ccm 0,1 n-Lauge und 23,3 ccm 0,1 n-Silbernitratlösung.

Für $C_{12}H_{20}O_4N_2 \cdot 2\,HCl$ (329) ber. HCl = 22,19 %
aus der Titration mit Lauge gef. = 22,30 %
aus der Titration mit $AgNO_3$ gef. = 22,11 %.

Da alle Bemühungen, aus dem Esterchlorhydrat den freien Ester in analysenreiner Form zu erhalten, scheiterten, wurde versucht, das Esterchlorhydrat mit Toluolsulfochlorid zum

4. 2,5-Ditoluolsulfamino-pentalan-dikarbonsäure-methylester-2,5

umzusetzen. Hierzu wurden 0,66 g (2 MM) Esterchlorhydrat in 8 ccm Pyridin suspendiert und mit 0,84 g (10 % Ueberschuß) Toluolsulfochlorid versetzt und unter kräftigem Rühren schwach erwärmt, wobei klare Lösung unter Rotfärbung eintrat. Nach 6-stündigem Erwärmen im Wasserbad auf 60—70° wurde mit 2 n-Schwefelsäure angesäuert und der Niederschlag 8 Stunden im Eisschrank absitzen lassen. Der sich schlecht absaugende Ester wurde vom Filter herunter in Benzol gelöst, die benzolische Lösung stark eingeengt und mit dem 4-fachen Volumen Petroläther versetzt. Der sich dabei wieder pulverig abscheidende Toluolsulfaminoester wurde unter Feuchtigkeitsausschluß gut abgesaugt und im Vakuumexsikkator neben Paraffinschnitzeln getrocknet. Ausbeute an Ester: 0,75 g (66,5 % d. Th.).

0,2414 g Substanz brauchten bei der Verseifung, die durch ein ausfallendes schwer lösliches Natriumsalz erschwert wurde, 8,30 ccm 0,1 n-NaOH.

Für $C_{26}H_{32}O_8N_2S_2$ (564,37) ber. 14,18 % NaOH
gef. 13,75 % NaOH.

Da sich gezeigt hatte, daß neben dem Natriumsalz auch ein schwer lösliches Silbersalz der Toluolsulfaminosäure erhalten werden konnte, wurde zunächst durch Verseifung von 0,5 g Toluolsulfaminoester mit 2 n-NaOH durch mehrstündiges Kochen das schwerlösliche Natriumsalz dargestellt; Ausbeute: 0,38 g (73,6 % d. Th.). Durch Behandlung des einmal aus viel heißem Wasser umkristallisierten Na-Salzes mit Salzsäure wurde die

2,5-Ditoluolsulfamino-pentalan-dikarbonsäure-2,5

als schwer löslicher weißer Körper in Freiheit gesetzt und nach dem Absaugen mit viel Wasser gewaschen. Aus-

beute: 0,30 g (87,7 % d. Th.). Bei der Schmelzpunktsbestimmung begann sich die Säure ab 255° zu verfärben, Sinterung erfolgte bei 265°, Schmelzen bei 275° unter Zersetzung.

0,1927 g Substanz brauchten 7,10 ccm 0,1 n-Lauge.

Für $C_{24}H_{28}O_8N_2S_2$ (536,37) ber. 14,93 % NaOH
gef. 14,74 % NaOH.

Die Säure ist löslich in Methanol, Aethanol, Benzol; unlöslich in Wasser, Aether, Petroläther.

Von dem aus der titrierten Lösung in einer Ausbeute von 98,3 % dargestellten Silbersalz brauchten 0,2468 g Substanz 6,5 ccm 0,1 n-Rhodanidlösung.

Für $C_{24}H_{26}O_8N_2Ag_2$ (750,13) ber. Ag. = 28,76 %
gef. = 28,41 %.

In der gleichen Weise, wenn auch mit noch geringerer Ausbeute, wie die toluolsulfonierten Derivate, wurden

5. 2,5-Dibenzolsulfamino-pentalan-dikarbonsäure-dimethylester-2,5

durch Umsetzung des Aminosäuremethylesterchlorhydrates mit Benzolfulfochlorid in Pyridin und durch dessen quantitative Verseifung die

2,5-Dibenzolsulfamino-pentalan-dikarbonsäure-2,5

dargestellt. Die Benzolsulfaminosäure zeigte im Schmelzpunktsröhrchen bei 250° beginnendes Schmelzen und war zwischen 256—263° durchschmolzen; erst ab 270° erfolgte Zersetzung. Löslichkeit und sonstiges Verhalten wie bei der toluolsulfonierten Säure. Titration mit Lauge, Darstellung des Silbersalzes und dessen Titration mit Ammonrhodanidlösung ergaben zwar durchaus befriedigende Werte, doch ließen sowohl die Ausbeuten als auch die Trennung der möglichen Isomeren noch Wünsche offen, so daß nach einer anderen Möglichkeit gesucht werden mußte, die schließlich in der Benzoylierung der Aminosäure und deren Ester gefunden wurde.

6. 2,5-Dibenzoyl-diamino-pentalan-dikarbonsäure-2,5.

4,56 g (20 MM) Aminosäure wurden in 2 n-Natronlauge gelöst und dann nach Schotten-Baumann bei Zimmertemperatur unter kräftigem Schütteln abwechselnd mit Natronlauge und Benzoylchlorid in kleinen Mengen so versetzt, daß die Lösung immer alkalisch blieb und der Geruch des

Säurechlorids verschwunden war, ehe die nächste Portion zugegeben wurde. Gesamtverbrauch an Benzoylchlorid 5,9 g (rd. 5,9 % mehr als die Theorie erforderte). Die klare Lösung wurde mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und dreimal zur Entfernung der aus dem Ueberschuß des Benzoychlorids gebildeten Benzoesäure ausgeäthert. Die abgesaugte benzoylierte Aminosäure wurde mit verdünnter Salzsäure und viel Wasser gewaschen. Ausbeute: 8,05 g (92,3 % d. Th.). Die Säure ließ sich aus einem Gemisch von absoluter Ameisensäure und Essigsäureanhydrid (1 : 1) umkristallisieren und bildete Nadeln, die sich bei 260° ohne vorheriges Schmelzen zersetzten. Im Gegensatz zu der Aminosäure, die bei der Formoltitration oder nach der Zugabe von Alkohol keine scharfe Titration zuließ, konnte dieses Produkt scharf titriert werden: 0,3984 g Substanz brauchten 18,30 ccm 0,1 n-Lauge.

Für $C_{24}H_{24}O_6N_2$ (436,19) ber. 18,34 % NaOH
gef. 18,37 % NaOH.

Während die nicht benzoylierte Aminosäure kein schwerlösliches Cu-Salz bildete, fiel auf Zusatz von konzentrierter Kupfersulfatlösung aus der neutralen Lösung der Benzoylaminosäure ein schwerlösliches Cu-Salz als hellblauer voluminöser Niederschlag aus. Ausbeute nach dem Trocknen: 0,44 g (97,3 % d. Th.).

0,2484 g Substanz brauchten 5,0 ccm 0,1 n-Thiosulfatlösung.

Für $C_{24}H_{22}O_6N_2Cu$ (497,76) ber. Cu = 12,77 %
gef. = 12,80 %.

Zur Rückgewinnung der Säure wurden 0,15 g Cu-Salz in salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus Ameisensäure-Essigsäureanhydrid zweimal umkristallisiert. Ausbeute: 50 mg benzoylierte Säure vom Zersetzungspunkt 260°.

2,5-Dibenzoyl-diamino-pentalan-dikarbonsäure-dimethylester-2,5.

4,36 g (10 MM) Dibenzoyldiaminosäure wurden in 30 ccm Methanol suspendiert und 27,5 ccm einer frisch dargestellten 18,2 %igen methanolischen Salzsäure hinzugefügt, so daß die gesamte Mischung rund 9 %ig an HCl war. Nachdem schon während des Erwärmens auf dem Wasserbad nach kurzer Zeit völlige Lösung eingetreten war, wurde noch 4 Stunden am Rückflußkühler in mäßigem Sieden gehalten. Der nach dem Abdestillieren des Methanols hinterbleibende kristalline Rückstand betrug 4,28 g (92,2 % d. Th.). Schmelzpunkt des Rohesters 250—254°.

Der Ester war unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Aceton, löslich in Methanol, Aethanol, Essigester. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton Nadeln vom Schmelzpunkt 253—254°, der sich auch bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr änderte.

N-Bestimmung: 5,562 mg Substanz gaben bei 22° und 763 mm Hg 0,296 ccm N_2.

Für $C_{26}H_{28}O_6N_2$ (464,22) ber. N = 6,03 %
gef. = 6,18 %.

Nachdem so ein relativ einfaches und ertragreiches Verfahren gefunden war, zu einem schmelzpunkts- und analysenreinen Aminosäurederivat zu gelangen, wandte ich mich der Untersuchung der von der Gewinnung der Aminosäure aus der Verseifung ihres Nitrils her stammenden Mutterlauge zu (s. S. 62). Hier vermutete ich, da die Ausbeute an Aminosäure nicht quantitativ war, ein vielleicht wasserlöslicheres Isomeres zu finden. Unter der Annahme, daß die Verseifung des Aminonitrils quantitativ verlaufen war, mußten sich in der Mutterlauge noch rund 1,5 g Aminosäure finden. Zur Aufarbeitung wurde zunächst die gesamte Mutterlauge im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand (Aminosäure, Ammoniumacetat und Natriumchlorid) zur Austreibung des Ammoniaks in der Wärme und im Vakuum solange mit 2 n-Natronlauge behandelt, bis kein NH_3-Geruch mehr wahrnehmbar war. Danach wurde die alkalische Lösung in der gleichen Weise wie schon oben angegeben benzoyliert. Verbrauch an Benzoylchlorid: 1,45 g. Der beim anschließenden Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure ausfallende Niederschlag wurde scharf abgesaugt und wie oben mit Wasser und Aether behandelt. Ausbeute an benzoylierter Aminosäure: 2,1 g.

Diese 2,1 g wurden anschließend in der gleichen Weise wie oben mit methanolischer Salzsäure verestert und gaben nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator neben Aetzkali 2,1 g (90,1 % d. Th.) Rohester vom F. 215—226°. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Aceton Nadeln, die bei 233—235° schmolzen. Durch weiteres Umkristallisieren konnte der Schmelzpunkt nicht mehr geändert werden.

N-Bestimmung: 6,419 mg Substanz gaben bei 19° und 764 mm Hg 0,343 ccm N_2.

Für $C_{26}H_{28}O_6N_2$ (464,22) ber. N = 6,03 %
gef. = 6,28 %.

Es wurde also auf diese Weise eine der gesuchten raumisomeren Aminosäuren in Form ihres Benzoyl-methylesters gefunden.

IX. Bromierung des Pentala-dions-2,5 zu Tetrabrom-pentaladion-2,5 (Formel XXXIX).

Zu einer Lösung von 0,14 g (1 MM) Pentala-dion-2,5 in 2 ccm Chloroform wurde unter Eiskühlung langsam eine 5%ige Brom-Chloroformlösung hinzugetropft, wobei zuerst schnelle, später langsamere Entfärbung stattfand. Gesamtverbrauch an der Brom-Chloroformlösung: 13,2 ccm, für Tetrabrompentaladion ber. 12,8 ccm.

Nach dem vorsichtigen Abdestillieren des Chloroforms im Vakuum hinterblieben 0,46 g bräunlich gefärbtes zähes Oel, das in trockenem Aether gelöst mit Petroläther allmählich unter Eiskühlung gefällt wurde. Nach dem Stehen im Kühlschrank bildeten sich aus dem zuerst abgeschiedenen gelblichen Oel Kristalle, die abgesaugt werden konnten. Sie schmolzen unter Zersetzung und Gasentwicklung bei 111—112°.

Br-Bestimmung: 62,8 mg Substanz gaben 0,1040 g AgBr.
Für $C_8H_6O_2Br_4$ (453,66) ber. Br = 70,46 %
gef. = 70,47 %.

Durch Behandlung des Mutterlaugenrückstands mit heißem Methanol konnte noch eine zweite Kristallisation in Form feiner gelber Nadeln erhalten werden — 20 mg — die bei 215° unter Zersetzung schmolzen. Wegen der geringen Menge konnte eine Analyse nicht vorgenommen werden.

Da die Präparate sich bei längerer Ausbewahrung unter Schwarzfärbung zersetzten, wurde von einer weiteren Untersuchung in Anbetracht der zahlreichen Isomeriemöglichkeiten Abstand genommen.

X. Pentalan (Formel XXXVII).

Zu 30 g mit 5%iger Sublimatlösung amalgamierten Zinkgranalien und 120 ccm konzentrierter Salzsäure (25%ig) wurden unter Erhitzen im Verlauf von 1 Stunde 6,9 g (50 MM) Pentala-dion in 70 ccm Wasser gelöst tropfenweise unter kräftigem Umschwenken zugefügt und die Mischung noch 5 Stunden im Sieden unter häufigem Umschütteln gehalten. Schon nach kurzer Zeit begann sich der Kohlenwasserstoff als ölige Flüssigkeit abzuscheiden, die nach Beendigung der Reaktion im Scheidetrichter abgehoben wurde. Nach 3maligem Ausäthern der sauren Lösung wurde die Aetherlösung mit dem zuerst abgehobenen Oel vereinigt, mit Wasser und Bikarbonatlösung gewaschen, filtriert und mit geschmolzenem Chlorcalcium ge-

trocknet. Nach dem Abdestillieren des Aethers hinterblieb das Pentalan als wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch. Zur Reinigung wurde sie 2-mal destilliert, Kp_{750} 136—137°. Ausbeute 2,7 g (= 50 % d. Th.). Zur weiteren Reinigung für die Bestimmung der Refraktion und Dispersion, sowie für die C-H-Bestimmung wurde der Kohlenwasserstoff bei Zimmertemperatur solange mit 5 %iger Kaliumpermanganatlösung behandelt, als noch Entfärbung stattfand. Aus 2,2 g Pentalan wurden so 1,9 g erhalten, die nochmals destilliert wurden, Kp_{758} = 138—139°. Das so gereinigte Pentalan ist gegen Säuren und Oxydationsmittel sehr beständig.

C-H-Bestimmung: 0,2952 g Substanz gaben 0,9439 g CO_2 und 0,3321 g H_2O.

Für C_8H_{14} (110) ber. C = 87,27 %, H = 12,73 %
gef. = 87,20 %, = 12,59 %.

Spez. Gew. $d_4^{19,6}$ = 0,8819; d_4^{21} = 0,8817.
t = 20,2°. n_α = 1,46794; n_β = 1,47093; n_γ = 1,48058.

Für C_8H_{14} (110)	M_α	M_β	M_γ	M_β-M_α	M_γ-M_α
ber.	34,59	35,11	35,44	0,52	0,85
gef.	34,36	34,90	35,20	0,54	0,84
EM	—0,23	—0,21	—0,24	+0,02	+0,01
EΣ	—0,21	—0,19	—0,22	+4%	+1%

C. Zusammenfassung.

1. Daß das aus Chloralidenmalonester (II) und Natriummalonester gebildete „rote Salz" des Pentalen-Δ^6-dion-2,5-tetrakarbonsäuremethylesters-1,3,4,6 (V) und dessen Reduktionsprodukt, der Pentalan-dion-2,5-tetrakarbonsäuremethylester-1,3,4,6 (VII), die angegebene Struktur besitzen, geht aus 2. und 3. hervor.

2. Das aus dem obigen Ester durch Verseifen und Kohlensäureabspaltung erhaltene Pentala-dion-2,5 (VIII) (s. Anm.) gibt bei der Spaltung mit Kaliumpersulfat und Schwefelsäure in Methanol ein Gemisch von Laktonen und Dimethylestern acyclischer Dioxydikarbonsäuren (XII und XIII). Von den letzteren (Estern) wurde nachgewiesen, daß sie sich von 2,3-Dioxymethyladipinsäure (XII) ableiten, da bei der Destillation im Vakuum unter Wasserabspaltung Tetrahydrofurfurandiessigester (XV) erhalten wurde. Aus ersteren (Laktonen) wurde ein Lakton isoliert, das wahrscheinlich das Dilakton (XVI) der β, ω, ω'-Dioxyisopropylglutarsäure (XIII) ist.

3. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird aus dem Pentala-dion-2,5 (VIII) durch Aufspaltung nur e i n e s Cyclopentanringes Cyclopentanon-1-essigkarbonsäure-3,4 (XVII) erhalten. Bei der katalytischen Reduktion geht diese Säure in die Cyclopentan-essigkarbonsäure-1,2 (XVIII) über.

4. Pentala-dion-2,5 (VIII) wird durch Reduktion in Pentala-diol-2,5 (XIX) überführt, das in zwei von den drei möglichen Raumisomeren getrennt werden kann. Durch katalytische Reduktion des Pentala-dion-2,5 mit Platin als Wasserstoff-Ueberträger erhält man neben Pentala-diol noch Pentalan-ol-2 (XXV).

5. Pentala-diol-2,5 (XIX) spaltet mit wasserentziehenden Mitteln, wie z. B. Methionsäurechlorid nur e i n Molekül Wasser ab und geht dabei in Pentalen-$\triangle^5$-ol-2 (XXIV) über, das durch katalytische Reduktion gleichfalls Pentalan-ol-2 (XXV) liefert.

6. Pentalan-ol-2 (XXV) wird durch Chromsäure glatt zu Pentalan-on-2 (XXVI) oxydiert.

7. Pentalan-on-2 (XXVI) wird durch Uebermangansäure glatt unter Spaltung des Cyclopentanonringes in die gleiche Cyclopentanessigkarbonsäure-1,2 (XVIII) überführt, die auch

---

A n m. Vgl. die von hier ab beginnende formelmäßige Zusammenstellung am Schluß der Arbeit.

— wie unter 3. geschildert — aus Pentala-dion-2,5 (VIII) erhalten wird. An ihrer Struktur kann also kein Zweifel bestehen.

8. Pentala-dion-2,5 (VIII) gibt ein Di-semicarbazon, ein Diphenylhydrazon und ein Di-oxim. Neben einem Dihydrazon wird auch ein Monohydrazon erhalten, die beide durch ihre Piperonalidenverbindungen charakterisiert werden.

9. Pentala-dion-2,5 (VIII) vereinigt sich leicht mit Natriumbisulfit zu einer Bis-bisulfitverbindung, die mit Cyansalzen zu 2,5-Dioxy-pentalan-dikarbonsäurenitril-2,5 (XXXI) umgesetzt wird. Die daraus erhaltene 2,5-Dioxy-pentalan-dikarbonsäure-2,5 (XXXII) mit ihren Derivaten ist in zwei von drei möglichen raumisomeren Formen dargestellt worden.

10. Mit Ammoniak gibt das Dioxy-pentalan-dinitril (XXXI) 2,5-Diamino-pentalan-dikarbonsäurenitril-2,5 (XXXIII), das bei Verseifung 2,5-Diamino-pentalan-dikarbonsäure-2,5 (XXXIV) liefert, deren dibenzoylierter Dimethylester ebenfalls in zwei stereoisomeren Formen erhalten wird.

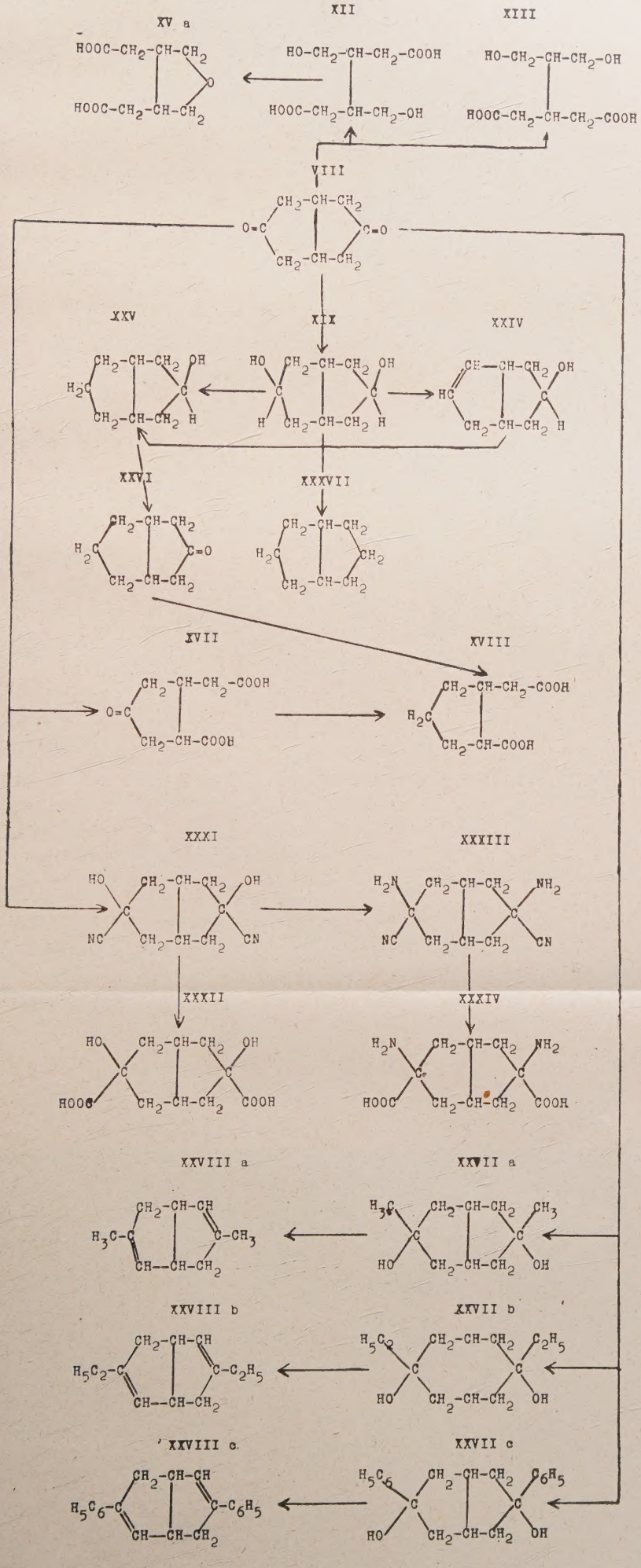
11. Pentala-dion-2,5 (VIII) gibt mit Magnesium-alkyl- und arylhaloiden di-tertiäre Alkohole: 2,5-Dimethyl-(XXVII a)-, 2,5-Diäthyl-(XXVII b)- und 2,5-Diphenyl (XXVII c)-pentala-diol-2,5, die durch Abspaltung von z w e i Molekülen Wasser in die entsprechenden Diëne: 2,5 - Dimethyl - (XXVIII a)-, 2,5 - Diäthyl-(XXVIII b)- und 2,5-Diphenyl-(XXVIII c)-pentala-diën-$\triangle$1,4 oder $\triangle$1,5 übergehen.

12. Durch Totalreduktion (Zink und Salzsäure) gibt Pentala-dion-2,5 (VIII) den Grundkohlenwasserstoff dieser Reihe — Pentalan (XXXVII) —, dessen physikalische Konstanten und sonstigen Eigenschaften in guter Uebereinstimmung mit der angenommenen Formel stehen. Das Pentalan ist isomer mit einem aus dem Granatwurzelalkaloid Pseudopelletierin erhaltenen Kohlenwasserstoff.

Am Schluß der Arbeit ist es mir ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Schroeter, für die Ueberlassung des Themas und für seine stete und liebenswürdige Unterstützung unter oft schwierigsten Verhältnissen auf das herzlichste zu danken. Besten Dank schulde ich auch meinem Chef, Herrn Prof. Dr. W. Krzywanek, dem Direktor des Instituts für Veterinär-Physiologie, für die Erlaubnis, neben meiner Tätigkeit als Oberassistent am obigen Institut, noch diese Arbeit durchführen zu dürfen. Herrn Prof. Dr. P. Brigl, Direktor des Institutes für Veterinär-Chemie, danke ich für die Ueberlassung eines Arbeitsplatzes. Herrn F. Koswig, Mikroanalytiker des Institutes für Veterinär-Chemie, verdanke ich die meisten mikroanalytischen Bestimmungen.

D. Formelmäßige Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse und Zusammenhänge.

(Die Nummern der Formeln entsprechen den im Text und in der Zusammenfassung gebrauchten Nummern.)



Lebenslauf.

Ich, Johannes Walter Brüggemann, wurde am 1. August 1907 als Sohn des Oberlehrers Arthur Brüggemann und seiner Ehefrau Kamilla, geb. Müller, beide arischer Abstammung und evangelischer Religion, in Leipzig geboren. Nach dem Besuch der I. höheren Bürgerschule und des Nikolaigymnasiums in Leipzig, das ich Ostern 1927 mit dem Reifezeugnis verließ, widmete ich mich anschließend an der Universität Leipzig dem Studium der Veterinärmedizin und der Chemie. Das tierärztliche Staatsexamen beendete ich im Dezember 1931 und erhielt am 8. 12. 1931 meine Bestallung als Tierarzt. Zum Dr. med. vet. promovierte ich am 4. 8. 1932. Das I. Verbandsexamen legte ich vor Herrn Prof. Helferich in Leipzig ab.

Am 1. Oktober 1933 siedelte ich nach Berlin über, um dort die Verwaltung einer Oberassistentenstelle am Physiologischen Institut der Tierärztlichen Hochschule zu übernehmen. Neben meiner Assistententätigkeit setzte ich in Berlin meine chemischen Studien fort und bestand das II. Verbandsexamen im chemischen Teil vor Herrn Prof. G. Schroeter, im physikalisch-chemischen Teil vor Herrn Prof. Günther. — Am 18. 7. 1936 erhielt ich den Grad eines Dr. med. vet. habil.; am 23. 6. 1937 wurde mir die Dozentur für das Fach: Veterinär-Physiologie und physiologische Chemie verliehen. Seit dieser Zeit halte ich an der Veterinärmedizinischen Fakultät der Universität Berlin Vorlesungen ab. Unter Berufung in das Beamtenverhältnis wurde ich am 14. 7. 1939 zum Dozenten neuer Ordnung ernannt, und mit Wirkung vom 1. 10. 1939 wurden mir als Dozent Diäten bewilligt. Seit Frühjahr 1937 beschäftige ich mich mit der vorliegenden Arbeit. — Seit dem 23. 12. 1937 bin ich verheiratet und seit dem 18. 7. 1939 Vater eines Mädchens.

Am Polenfeldzug nahm ich seit dem 26. 8. 1939 aktiv als Adjutant eines Armeepferdelazarettes, später als Sachbearbeiter im Stabe Oberbefehlshaber Ost, leitender Veterinäroffizier, teil. Mit Wirkung vom 1. 1. 1940 wurde ich zum Oberveterinär d. R. befördert. Mit Wirkung vom 1. 4. 1940 wurde ich zum Heeresveterinäruntersuchungsamt versetzt.

Meine Lehrer für Chemie und verwandte Gebiete waren die Herren Professoren und Dozenten:

In Leipzig: Hantzsch, Hein, Helferich, Debye, Paal, Schenck, Scheunert, Schiller, Weygand, Wienhaus.

In Berlin: Bodenstein, Brigl, Günther, Krzywanek, Landt, Leuchs, Schlenk, Schroeter, Vollmer.